Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/b29332485_0001

LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. J. BERZELIUS.

Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt

von

F. WŒHLER.

Vierte verbesserte Original-Auflage.

Mit königl. sächsischem Privilegium.

Erster Band.

Mit zwei Kupfertafeln.

Dresden und Leipzig,

in der Arnoldischen Buchhandlung.

1835.

WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

Königl. Sächsisches Privilegium.

(Im Auszuge.)

Das Ministerium des Cultus und des öffentlichen Unterrichts hat auf das von dem Buchhändler Christoph Arnold allhier unter dem 22. Mai dieses Jahres angebrachte Gesuch, demselben ein Privilegium für die von ihm herauszugebende 3te Auflage:

„Des Lehrbuches der Chemie,

von

J. Jacob Berzelius,

aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt von

Dr. Fr. Wöhler."

ertheilt und beurkundet solches hiermit unter der Erklärung, dass vermöge dieses Privilegiums in dem Königreiche Sachsen Niemand binnen zehn Jahren von dato an das obengenannte Werk weder vollständig noch in einzelnen Theilen oder wörtlichen Auszügen bei Verlust aller nachgedruckten Exemplare und 50 Thaler Strafe, wovon die eine Hälfte der K. S. Central-Hauptkasse, die andere aber dem Privilegirten anheim fällt, nachdrucken oder nachdrucken lassen und zum Verkaufe führen, oder auch, wenn der Nachdruck im Auslande besorgt worden wäre, verhandeln soll und darf.

Würde diesem Privilegium zuwider gehandelt; so soll auf Verlangen des Privilegirten solchem gemäss sofort mit der Hinwegnahme der sich vorfindenden Exemplare des Nachdrucks verfahren, sowohl die festgesetzte Strafe eingebracht werden.

etc.

Dresden, den 24. Mai 1833.

Das Ministerium des Cultus und des öffentlichen Unterrichts.

Dr. Müller.

Just, Secr.

Vorrede.

Es ist keine leichte Sache, einen guten Plan für ein chemisches Lehrbuch zu entwerfen. Dieses hat einen ganz anderen Zweck, als das Handbuch, in welchem die strengste systematische Ordnung die Hauptsache ist. In dem Lehrbuche muss dagegen diejenige Ordnung aufgesucht werden, nach welcher die Wissenschaft am leichtesten begriffen und am besten im Gedächtnisse behalten wird.

Mehrere haben versucht, diese Ordnung so aufzustellen, dass nichts Unbeschriebenes eher erwähnt werden solle, als bis seine Beschreibung vorgekommen sei, und dass der Leser unaufhörlich von wohlbekannten zu unbekannten Materien geführt werde. Eine solche Ordnung ist in der Chemie unmöglich, und diejenigen, welche sie versuchten, haben dadurch nichts ausgerichtet. Die Aufmerksamkeit festet sich schwerer bei durchaus fremden Gegenständen, und der Bericht von dem, was nie die Neugierde gereizt hat, erweckt selten grosses Interesse. Die Materien, welche unter dem Studium der Wissenschaft ein und das andere Mal berührt wurden, und von welchen der Anfänger dadurch eine, wenn auch noch so unvollständige, Idee erlangt hat, interessiren bei ihrer vollständigen Beschreibung mehr, als diejenigen, welche durchaus neu sind. Beim Verfassen eines Lehrbuches ist es eine eben so wichtige Sache, wie in dem erzählenden Style der schönen Literatur, die Neugierde des Lesers zuvor zu spannen, ehe sie befriedigt wird. Wird dieser Endzweck erreicht, so kostet das Studium der Wis-

senschaft keine Mühe, wird er verfehlt, so kann es in eine mühevolle Arbeit umgewandelt werden, welche einen beharrlichen Vorsatz erfordert.

Die Ordnung, welche ich bei Abhandlung dieser Wissenschaft gewählt habe, ist nicht die vollkommen systematische. Ich habe diese in dem Falle aufopfern zu müssen geglaubt, wo diese Aufopferung grössere Leichtigkeit für den Anfänger mit sich führt.

Im Allgemeinen giebt es zwei Hauptmethoden für die Aufstellung der Wissenschaft in einem Lehrbuche. Entweder sucht man, so lange es ohne Nachtheil geschehen kann, dasselbe zu einer Zusammenstellung der Monographien von den einfachen Körpern zu machen, und sammelt, nach einer gewissen Ordnung, um nicht auf zwei oder mehreren Stellen einen zusammengesetzten Körper beschreiben zu müssen, die Verbindungen eines jeden in einem Zusammenhange. Diess ist, meiner Meinung nach, unläugbar die Form, nach welcher die Wissenschaft in den engsten Rahmen gefasst, und in welcher sie am besten dem Gedächtnisse eingeprägt werden kann.

Oder auch man handelt zuerst alle die einfachen Körper ab, und dann, nach einer gegebenen Ordnung, die Verbindung aller mit einem jeden besonders, hierauf die Verbindung dieser Verbindungen mit einander, und geht auf diese Weise von dem Einfachen zu dem mehr und mehr Zusammengesetzten über. Diese Methode scheint im ersten Augenblicke am besten alle Forderungen für ein Lehrbuch zu erfüllen. Ihre guten Eigenschaften bestehen hauptsächlich darin, dass man mit allen Elementen bekannt wird, ehe man einige Zusammensetzungen kennen lernt, und weil sie Verbindungen von einer Art beisammen beschreibt, z. B. die der brennbaren Körper mit Sauerstoff, so hat man Gelegenheit, dem Einzelnen eine allgemeine Beschreibung der gemeinschaftlichen Charaktere der oxydirten Körper vorausgehen zu lassen, und diese allgemeine Auseinandersetzung der gemeinschaftlichen Eigenschaften einzelner Klassen der Körper ist gerade dasjenige, was das Lehrbuch charakterisirt, und welches das eigentlich Wissenschaftliche in sich trägt.

Auf der andern Seite ist es gleichwohl von keiner Wichtigkeit für denjenigen, welcher in das Gebiet der Wissenschaft tritt, dass er sogleich mit allen den Stoffen bekannt werde, welche die Wissenschaft für Elemente anzunehmen genöthigt ist. Viele davon sind sowohl selten, als auch von geringem Interesse, und die Beschreibung der Art ihrer Darstellung in isolirtem Zustande verlangt schon einen nicht unbedeutenden Vorrath von Kenntnissen, wenn ihr gefolgt und wenn sie verstanden werden soll. Dagegen kommen andere von diesen Elementen sehr allgemein vor, und mehrere von ihren gegenseitigen Verbindungen bilden die vorzüglichsten Mittel, deren man sich in der Chemie bedient, um Erscheinungen oder Verbindungen hervorzubringen, um Zusammensetzungen zu trennen oder zu bewirken. Und mit diesen muss man sich zuerst bekannt machen. Die Luft, das Wasser, und die Bestandtheile dieser, der Schwefel und der Phosphor mit ihren Säuren, Salpetersäure, Chlor und seine Säuren, die Alkalien und Erden, sind Körper, mit welchen man vorzugsweise vor den andern bekannt werden muss, und deren Kenntniss für jeden neuen Schritt erforderlich ist, welchen man in der Wissenschaft weiter machen will. Dagegen würde man eine ganz klare und ausgedehnte Kenntniss vom theoretischen Theile der Wissenschaft haben, und dabei mit zwei Dritttheilen der Metalle ganz unbekannt sein können.

Die letztere Aufstellungsart hat ausserdem den Uebelstand, dass sie die Thatsachen über ein weiter ausgedehntes Feld ausstreut, oder dass sie dieselben, um mich des schon gebrauchten Gleichnisses zu bedienen, in einen zu weit ausgestreckten Rahmen fasst. Es ist im Allgemeinen oft der Fall, dass ein grosser Theil von Thatsachen im Zusammenhang mit andern ein Interesse erlangt, welches sie für sich selbst nicht in demselben Grade besitzen, und es ist eine grosse Kunst, jede Thatsache an der Stelle anzuführen, wo sie die grösste Aufmerksamkeit erregt. Bei der beständigen Trennung derjenigen Verbindungen, welche ein und derselbe Körper giebt, wird das Register, durch welches sie zusammengestellt werden müssen, öfters einer der wesentlichsten Theile

des Buches, und es geschieht oft, dass die Beschreibung eines Körpers in dem Augenblicke abgebrochen wird, in welchem sie das grösste Interesse zu erwecken angefangen hat, um dann lange nachher in einem anderen Abschnitte wieder aufgenommen zu werden, nachdem der Eindruck geschwächt oder verschwunden ist. Wenn man ausserdem in Lehrbüchern, welche nach dieser Methode aufgefasst sind, die Beschreibung von z. B. dem einen Oxyde nach dem andern liesst, so theilt sich die Aufmerksamkeit unter eine grosse Menge von Gegenständen von ungefähr gleichem Interesse, welche nicht durch eine solche Grundidee verbunden werden, wie z. B. das Radical ist, in allen seinen Verbindungen mit einzelnen Körpern.

In gegenwärtiger Arbeit habe ich die guten Seiten der zuletzt angeführten Aufstellungsmethode mit dem zuerst angeführten Principe für die Anordnung zu vereinigen gesucht. Ich habe, nach Abhandlung von Licht, Wärme und den elektrischen und magnetischen Kräften (eine Entleihung aus dem Gebiete der Physik, ohne welche das Studium der Chemie nunmehr unmöglich ist), die Chemie eingetheilt in die unorganische und die organische. Die fünf ersten Theile beschäftigen sich mit der unorganischen Chemie, welche in zwei Hauptabtheilungen zerfällt, in die der Metalloïde und die der Metalle.

Die Metalloïde sind gerade die am allgemeinsten vorkommenden Körper, deren Kenntniss zuerst nothwendig ist. Es ist darunter begriffen Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Schwefel etc. etc., so wie deren gegenseitige Verbindungen. Ich habe eine solche Ordnung beobachtet, dass man bei einem jeden die Verbindungen angeführt findet, welche es mit den vorhergehenden bildet. Um aber hierbei nicht die Gelegenheit zur Mittheilung allgemeiner theoretischer Ansichten zu verlieren, so habe ich ihre Oxyde und ihre sauren Verbindungen mit Wasserstoff besonders abgehandelt, wobei die Artikel: Atmosphärische Luft, Wasser, Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren, die Gelegenheit zur Mittheilung allgemeiner Begriffe geben, welche bei einer strengen Befolgung des

Aufstellungs-Principes nicht zu erhalten gewesen wäre. Nach diesen folgen die Metalle; ein allgemeiner Ueberblick über dieselben und ihre Verbindungen mit den Metalloïden hat mir Gelegenheit gegeben, ausführlich die allgemeinen Bemerkungen über Salzbasen, Metalloxyde, über Schwefel-, Phosphor-, Kohlenstoff-, Arsenik- etc. Metalle, so wie die Lehre von den Salzen und die dazu gehörigen allgemeinen theoretischen Begriffe, zu geben. Hierauf folgen die einzelnen Metalle, und zwar zuvörderst diejenigen, deren Bekanntschaft zuerst erforderlich ist, d. h. die Radicale der Alkalien und Erden, so wie deren Verbindungen mit den Metalloïden. Dass ich unter den alkalibildenden Metallen und den Alkalien Ammonium und Ammoniak aufgeführt habe, bedarf wohl, wie ich hoffe, selbst aus dem Gesichtspunkte, dass Ammonium kein einfacher Körper ist, weiter keiner Apologie.

Nach diesen folgen die Metalle, welche Säuren bilden, in der Ordnung, in welcher ihre Säuren weniger sauer werden; und hierauf die Metalle, welche Salzbasen bilden, ungefähr in der Ordnung, in welcher ihre Oxyde stärkere Salzbasen werden.

Die Salze machen eine Abtheilung für sich aus. Sie sind nach den Basen klassificirt. — Dass ich zu den Salzen noch Kochsalz, Flussspath, Hydrothionkalium u. a. rechne, wird hoffentlich hinreichend durch die Gründe gerechtfertigt werden, welche ich darüber an ihrem Orte angeführt habe.

Ich habe bis dahin in dem Lehrbuche selten und nur im Vorbeigehn die chemischen Proportionen berührt. Ich habe hier und da die elektrochemische Theorie angedeutet, dieselbe aber nicht entwickelt. Diese beiden wichtigen Lehren enthalten noch so viele Vermuthungen, dass ich sie nicht eher in ihrer ganzen Ausdehnung darstellen wollte, als bis der Leser hinlänglich mit den Körpern bekannt wäre, um selbst an der Prüfung Theil nehmen zu können. Ich habe daher die vollständige Auseinandersetzung dieser Lehren bis nach Abhandlung der Gegenstände der unorganischen Chemie aufgespart. Indessen habe ich bei den einfachen Körpern das Gewicht ihres Atoms angegeben, und habe bei den meisten zu-

sammengesetzten Körpern angeführt, aus welchen einfachen Atomen und aus wie vielen derselben ihr Atom zusammengesetzt ist. Der Leser möge diess vorläufig nur als eine blosse Gedächtnisssache betrachten, bis er sich Kenntnisse genug verschafft hat, um der Erörterung der Gründe folgen zu können, auf welchen die Lehre von den relativen Gewichten der Atome errichtet ist. Nur in wichtigeren Fällen habe ich die Zusammensetzung der Körper in Zahlen angegeben; sie befestigen sich selten im Gedächtnisse, und lassen sich nur unbequem in der Reihenfolge eines Berichtes aufsuchen. Statt dessen habe ich in einer Tabelle, welche alphabetisch und nach einer lateinischen chemischen Nomenclatur angeordnet ist, deren Principien im Artikel: Nomenclatur, im letzten Theile entwickelt sind, die Anzahl der Atome, die Atomgewichte und die procentische Zusammensetzung von grösstentheils den unorganischen Körpern gegeben, welche der Gegenstand von Berechnungen werden. Ich halte diese für die einzige passende Art, die Zusammensetzungs-Proportionen anzugeben, nachdem ich in so vielen neueren Arbeiten gefunden habe, dass die Zahlen nicht allein einen grossen Theil des Raumes im Buche wegnehmen, sondern mir auch schienen die Hauptsache werden zu wollen, während die übrige Geschichte der Körper als Nebensache behandelt wird.

Im sechsten und siebenten Theil ist die Pflanzenchemie abgehandelt.

Der achte Theil umfasst die Thierchemie.

Der neunte Theil ist ein alphabetisch geordnetes Verzeichniss von Beschreibungen chemischer Operationen und Geräthschaften nebst deren Abbildungen, und von Erklärungen chemischer Kunstwörter. Er enthält ausserdem eine Anleitung zur chemischen Analyse. Ich habe mir vorgestellt, dass der Anfänger beim Lesen des Buches auf ein nicht genau erklärtes Kunstwort stossen, und dann unwillkührlich von seinem Lehrer eine nähere Unterrichtung darüber verlangen könne; mangelt ihm dann die Gegenwart des Lehrers, so wird der Anfänger, hoffe

ich, nicht ohne Nutzen dieses Wörterbuch um Rath fragen können. Es enthält ausserdem die Beschreibungen von allgemeineren chemischen Arbeiten, womit die älteren Lehrbücher gewöhnlich angefangen wurden, z. B. Abdampfen, Destilliren, Filtriren, Wägen u. s. w.; ich habe darin, ausser dem, was ich von Andern sammelte, die Frucht der Erfahrung niederzulegen gesucht, welche mir eigne Arbeiten verschafft haben, und ich hoffe, darin manche Wegweisung für diejenigen gegeben zu haben, welche sich einmal mit der praktischen Chemie beschäftigen wollen.

Die Geschichte der Wissenschaft, so interessant sie auch ist, macht doch keinen wesentlichen Theil von der Wissenschaft selbst aus. Sie hat daher keine Stelle in diesem Lehrbuche erhalten. Ich habe indessen die Geschichte merkwürdigerer Theorien angeführt, ich habe erwähnt, wann und von wem diejenigen Körper entdeckt worden sind, welche wir nicht seit Alters her kennen, und ich habe gesucht, den ausgezeichneten Talenten Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, welche zur Umschaffung oder Erweiterung der Wissenschaft beigetragen haben, so wie denjenigen, durch deren Wirksamkeit sie noch immer erweitert wird; aber ich habe nicht mit der ängstlichen Genauigkeit, welche dem Geiste der gegenwärtigen Zeit eigen zu sein scheint, bei Erwähnung neu hinzugekommener, weniger wichtiger, wiewohl immer interessanter Beobachtungen, den Namen des Chemikers genannt, dem man sie zu verdanken hat. Diess, so wie die Citationen der Schriften, aus welchen die einzelnen Thatsachen zusammengetragen sind, kommt ganz und gar dem Handbuche zu, welches das Promemoria des ausgebildeten Chemikers ist; sie interessiren aber nicht die Wissenschaft, welche der ausschliessliche Gegenstand des Anfängers und folglich auch des Lehrbuchs ist.

Der Werth eines Lehrbuchs beruht ausser auf der Ordnung in den Gegenständen, auch auf der Weise, auf welche sie vorgetragen werden. Ich habe mich bestrebt, in der Darstellung so deutlich zu sein, als es mir möglich gewesen ist, und ich habe, besonders im Anfange, mir vorgestellt, dass der Leser keine vorhergegangene

Kenntniss von eigentlicher Chemie habe. Einige physikalische Kenntnisse musste ich voraussetzen. Ich habe vorzugsweise den erzählenden Styl gewählt, sorgfältig die häufigen Unterbrechungen und Unterabtheilungen vermieden, welche die Beschreibung eines jeden Körpers gleichsam zu einer Anfüllung eines gedruckten Formulars machen, und ich habe, so viel als möglich war und es die Natur der Materie zuliess, das Lehrbuch zu einer unterhaltenden Lectüre zu machen gesucht.

Seit dem Erscheinen der vorletzten Ausgabe dieses Lehrbuchs und deren Uebersetzung in's Französische, ist die Wissenschaft in dem Grade fortgeschritten, und sind demnach so grosse Veränderungen und Zusätze nothwendig geworden, dass die Ausgabe, welche ich hiermit dem Publikum übergebe, als eine gänzliche Umarbeitung jener zu betrachten ist.

Stockholm, im Septbr. 1835.

J. J. Berzelius.

Inhalt des ersten Bandes.

	Seite
Begriff der Chemie.	3
Eintheilung der Körper.	3
Von den kleinsten Körpertheilchen und den Kräften, durch welche sie zusammengehalten werden.	3
Atome.	4
Isomorphe Körper.	5
Dimorphe Körper.	6
Isomerische Körper.	6
Polymerische Körper.	7
Metamerische Körper.	7
Cohäsionskraft.	7
Chemische Verwandtschaft.	8
UNWÆGBARE STOFFE.	11
Licht und Wärme.	11
Zertheilung der Sonnenstrahlen.	13
Licht.	18
Farben der Körper.	18
Brechung der Lichtstrahlen.	19
Photometer.	21
Chemische Wirkung des Lichts.	23
Emanations-Theorie.	24
Oscillations-Theorie.	26
Wärme.	29
Strahlende Wärme.	31
Leitung der Wärme, Wärmeleiter.	34
Leitung der Wärme in Flüssigkeiten.	35
Ausdehnung der Körper durch Wärme.	36
Thermometer.	37
Pyrometer.	41
Gränze der Temperatur.	43
Schmelzung.	43
Sieden.	44
Verdunstung.	47
Begriff von Gas.	48
Gebundene oder latente Wärme.	48
Permanente Gase.	49
Coërcible und unbeständige Gase.	50
Dämpfe.	51
Repulsion durch Wärme zwischen ungleichart. Körpern.	53

Seite

Specifische Wärme. 55
Calorimeter. 56
Wärme durch Reibung und Druck. 61
Künstliche Kälte-Erzeugung. 64
Natur der Wärme. 69

Elektricität. 70
Positive und negative Elektricität. 71
Elektrische Anziehung und Abstossung. 73
Elektroskop. 73
Leiter und Nichtleiter der Elektricität. 74
Frictions-Elektricität. 74
Elektr. Funke. 75
Ausströmen der Spitzen. 76
Elektrisirmaschine. 76
Elektr. Schlag. 78
El. Flasche u. Batterie. 79
Mechanische Wirkung des Funkens. 81
Verhalten der El. im leeren Raum. 82
Elektrophor. 85
Condensatoren. 87
Erregung der Elektricität durch Temperatur-Aenderung. 89
Contacts-Elektricität. 91
El. Säulen aus Nichtleitern. 92
El. Säulen aus Halbleitern. 93
Elektricitäts-Erregung durch Contact zweier Metalle mit einem flüss. Leiter. 96
Volta'sche Säulen. 98
Becher- und Trog-Apparate. 101
Hare's Calorimotor. 103
Die beiden Dimensionen der Säule. 107
Veränderung der Flüssigkeit in der Säule. 109
Entladungs-Erscheinungen der Säule. 112
a. Die physikalischen. 112
b. Die chemischen. 116
Bleibende Polarität bei metall. Leitern. 120
Bewegungs-Phänomene. 121
Unipolare Leiter. 124
Geschichte der Contacts-Elektr. 125
Erregung der Elektricität in den Wolken. 131
Elektricitäts-Erregung bei gewissen Fischen. 133

Magnetismus. 134
Magnetische Polarität. 135
Magnetische Zertheilung. 137
Magnetisiren des Stahls. 137
Erdmagnetismus. 139

Seite
Inclinationsnadel. 141
Magnetnadel. 142
Abweichung ders. 142
Chemische Wirkung der magnet. Polarität. 143
Elektromagnetismus. 145
Magnet. Polarität elektr. Entlader. 146
Verstärkung ders. durch Spiraldräthe. 148
Elektromagnetischer Multiplicator. 149
Magnetisiren durch den elektr. Strom. 150
Elektromagnetische Rotationen. 151
Erklärung der elektromagnet. Erscheinungen. 154
Thermoelektrische Erscheinungen. 155
Thermoelektr. Reihe. 156
Thermoelektr. Thermoskop. 158
Rotations-Magnetismus. 161
Magnetischer Funke. 161

WÆGBARE EINFACHE STOFFE. 162

UNORGANISCHE CHEMIE.

Metalloïde. 165

I. Sauerstoff. 165
Verbrennung, Feuer, Oxydation. 173
Oxyde. 177
1) Suboxyde. 178
2) Oxyde. 178
a) Salzbasen. 178
b) Säuren. 179
3) Superoxyde. 179
Atomgewicht des Sauerstoffs. 180

II. Brennbare Körper. 182
1. Wasserstoff. 183
Atomgewicht. 187
Verbrennung des Wasserstoffs. 187
Wasser. 196
Aëronautik. 196
Anwendung d. W. zur Versetz. gewisser Verbindungen. 199
2. Stickstoff. 200
Oxydation des Stickgases. 203
Atomgewicht. 204
Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff. 205
3. Schwefel. 207
Atomgewicht. 212
Sulfide und Schwefelbasen. 212
Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff. 212
4. Phosphor. 214
Atomgewicht. 219

Seite

Oxydation und Leuchten des Phosphors. 219
Phosphorwasserstoff. 223
Schwefelphosphor. 229
5. Chlor. 230
Atomgewicht. 234
Oxydationsstufen. 234
Chlorwasserstoff. 234
Chlorstickstoff. 235
Chlorschwefel. 239
Chlorphosphor. 240
Chlor-Schwefel-Phosphor. 244
Chlor mit Wasser. 245
Bleichung und Räucherungen mit Chlor. 247
6. Brom. 249
Atomgewicht. 252
Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff. 253
Bromschwefel. 253
Bromphosphor. 253
Chlorbrom. 254
Brom und Wasser. 254
7. Jod. 254
Atomgewicht. 258
Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff. 258
Jodstickstoff. 258
Jodschwefel. 260
Jodphosphor. 260
Chlorjod. 261
Bromjod. 262
Jod und organische Stoffe. 263
8. Fluor. 264
Atomgewicht. 265
Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff. 265
Fluorschwefel, Fluorphosphor. 266
Allgemeine Betrachtungen über Chlor, Brom, Jod und Fluor. 266
9. Kohlenstoff. 269
Diamant. 269
Graphit.
Anthrazit.
Coaks. 271
Holzkohle.
Thierische Kohle. 272
Fällung aufgelöster Materien durch Kohle. 274
Absorption von Gasen durch Kohle. 281
Atomgewicht des Kohlenstoffs. 285
Oxydation des Kohlenstoffs. 285
Kohlenwasserstoff. 287

Seite
Gasbeleuchtung. 293
Cyan. 296
Verbindungen mit Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel. 299
Chlorcyan. 300
Bromcyan. 304
Jodcyan. 304
Stickstoff-Kohle. 304
Schwefelkohlenstoff. 306
Phosphorkohlenstoff. 312
Chlorkohlenstoff. 312
Bromkohlenstoff. 317
Jodkohlenstoff. 318
10. Bor. 320
Oxydation. 322
Atomgewicht. 323
Schwefelbor. 323
Chlorbor. 324
Fluorbor. 325
11. Kiesel. 325
Atomgewicht. 330
Oxydation. 330
Schwefelkiesel. 331
Chlorkiesel. 332
Bromkiesel. 333
Fluorkiesel. 334
Kohlenstoffkiesel. 334

Die Metalloïde mit Sauerstoff und Wasserstoff, ihre Oxyde, Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren.

Die Atmosphäre. 335
Horizontale Begränzung der dampfförmigen Körper in der Luft. 335
Begränzung und Höhe der Atmosphäre. 336
Ebbe und Fluth ders. 337
Zusammensetzung ders. 337
Gewicht ders. 339
Ausdehnungsvermögen ders. 341
Temperatur ders. 342
Verbrennung in der Luft. 342
Natur der Flamme. 343
Verdorbene Luft. 348
Gegenseitige Durchdringung der Gase. 349
Die Luft ist kein Stickstoffoxyd. 350
Ersetzung des Sauerstoffs in der Luft. 350
Farbe der Luft. 352
Eudiometrie. 353

Seite

Wasser.

Zusammensetzung und Bildung. 357
Eis. 361
Elasticität des Wassers. 363
Grösste Dichtigkeit. 364
Wassergas. 368
Verdunstung. 370
Tension des Wassers. 374
Luftfeuchtigkeit. 380
Hygrometrie. 382
Vorkommen des tropfbarfl. Wassers in der Atmosphäre. 386
Wolken und Regen. 388
Schnee. 393
Hagel. 394
Nebel. 395
Thau. 395
Regenwasser. 398
Vorkommen des tropfbarfl. Wassers auf dem Erdboden. 399
Quellen. 399
Meerwasser. 404
Destillirtes Wasser. 407
Wasserstoffsuperoxyd. 408

Befeuchtung. 416
Auflösung. 417
Krystallisation. 420
Krystallwasser. 423
Verwittern. 425
Deliquesciren. 426
Effloresciren. 426
Auflösung der Gase in Wasser. 428

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Erster Band.

Die Chemie ist die Wissenschaft, welche uns die Zusammensetzung der Körper und ihr Verhalten zu einander kennen lehrt.

Erst in neuerer Zeit hat sie sich zur Wissenschaft gestaltet, und ihre erste Entwickelung verdankt sie grossentheils den früheren Versuchen, Gold zu machen. Der Name Chemie ist arabischen Ursprungs *). In früherer Zeit gebrauchte man dafür das Wort Alchemie, worunter man gegenwärtig nur die vorgebliche Kunst, Gold zu machen, versteht. Al ist der arabische Artikel; Alchemie heisst daher so viel als die Chemie.

Die Chemie ist die Grundlage mehrerer Wissenschaften, Künste und vieler Gewerbe. Unter allen Wissenschaften ist sie die für das Leben anwendbarste.

Von den kleinsten Körpertheilchen und den Kräften, durch welche sie zusammengehalten werden.

Die ganze uns umgebende Welt, mit allen, bis in's Unendliche von einander verschiedenen Körpern, woraus sie gebildet ist, besteht aus einer unbedeutenden Anzahl einfacher Stoffe, welche durch eigenthümliche Kräfte, die man Verwandtschaften nennt, in mannigfaltigen Verhältnissen mit einander vereinigt sind.

Die sämmtlichen Körper unseres Planeten theilen wir in einfache und in zusammengesetzte ein.

1) Einfache Körper nennen wir diejenigen, von denen wir mit Zuverlässigkeit zu wissen glauben, dass sie nicht zu-

*) Manche leiten das Wort Chemie vom griechischen *Χυμὸς*, Saft, ab. Andere glauben, es sei ägyptischen Ursprungs, und leiten es von chema, verborgen, her.

zusammengesetzt sind, und die wir überall als Bestandtheile der übrigen Natur antreffen.

In früheren Zeiten nannte man sie Elemente, und man nahm an, dass alle Körper aus vier einfachen Grundstoffen oder Elementen, nämlich Erde, Feuer, Luft und Wasser, zusammengesetzt wären. Wir haben aber seitdem richtigere Begriffe hierüber erlangt, und wir wissen gegenwärtig, dass die meisten jener älteren Elemente zusammengesetzt sind.

2) Zusammengesetzte Körper sind diejenigen, welche mit Hülfe der Chemie in einfachere Bestandtheile zerlegt werden können. So wird z. B. der Zinnober ein zusammengesetzter Körper genannt, weil er in Schwefel und Quecksilber zerlegbar ist, und diese beiden Körper betrachten wir als einfache Stoffe, weil sich keine einfacheren Bestandtheile aus ihnen ausscheiden lassen.

Die Körper scheinen Aggregate unendlich kleiner Theilchen zu sein, die wir, in der Vermuthung, dass sie nicht in noch kleinere Theile mechanisch theilbar seien, Atome nennen (aus *Alpha privativum* und τεμνω, ich schneide).

Wenn sich mehrere Atome desselben Körpers neben einander legen, so geschieht diess, wenn keine Umstände verhindernd einwirken, vorzugsweise auf eine gewisse regelmässige Weise, wodurch eine solide Figur von regelmässiger Form entsteht, die wir Krystall nennen.

Die Lehre von der Form der Krystalle und ihren Abänderungen, wiewohl sie nicht in dem eigentlichen Gebiete der Chemie liegt, ist gleichwohl für den Chemiker von der äussersten Wichtigkeit, indem die Krystallform sehr häufig ein Ausdruck der inneren Zusammensetzungsweise ist, und sich dann aus ihr durch die blosse äussere Anschauung erkennen lässt, was sonst nur durch Anstellung, häufig beschwerlicher Versuche zu ermitteln ist. Diese Lehre, die Krystallographie, wird daher am Schlusse dieses Werkes in einem besonderen Anhange abgehandelt werden.

Die Vorstellung, die Körper als Aggregate kleiner, nicht weiter theilbarer Theilchen zu betrachten, wird durch die von der Erfahrung nachgewiesenen Verbindungs-Verhältnisse der Körper unter einander unterstützt. Diese Verhältnisse sind in der unorganischen Natur im Allgemeinen sehr einfach und von der Art, als ob sich entweder ein Atom eines einfachen Kör-

pers mit 1, 2, 3 oder zuweilen noch mehreren Atomen eines anderen einfachen Körpers, oder, wiewohl weniger allgemein, als ob sich 2 Atome des einen Körpers mit 3, 5 oder 7 Atomen des anderen vereinigten. Eine solche Verbindung von einem oder zwei Atomen eines Körpers mit einem oder mehreren Atomen eines anderen bildet dann ein Atom eines zusammengesetzten Körpers. So besteht in dem vorher erwähnten Beispiele ein Atom Zinnober aus 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Schwefel.

Solche zusammengesetzte Atome verbinden sich dann wieder unter einander, auf die Weise, dass sich ein Atom des einen zusammengesetzten Körpers mit 1, 2, 3 oder mehreren Atomen eines anderen zusammengesetzten Körpers verbindet, ungefähr nach denselben Gesetzen, wie die Atome der einfachen Körper. Hierdurch entstehen noch zusammengesetztere Atome, d. h. Atome, welche eine noch grössere Anzahl sowohl von einfachen Körpern, als ihren Atomen enthalten. Zum Beispiel, 1 Atom Schwefel bildet, in Verbindung mit 3 Atomen Sauerstoff, ein Atom Schwefelsäure; 1 Atom Kalium bildet mit 1 Atom Sauerstoff ein Atom Kali. Verbindet sich nun 1 Atom Kali mit 1 Atom Schwefelsäure, so entsteht 1 Atom neutrales schwefelsaures Kali; verbindet sich aber 1 Atom Kali mit 2 Atomen Schwefelsäure, so entsteht 1 Atom saures (oder zweifach) schwefelsaures Kali. Diese bestimmten Verhältnisse pflegt man mit dem gemeinschaftlichen Namen: Chemische Proportionen, zu bezeichnen.

Weder über die Wirklichkeit, noch über die Form der Atome lässt sich auf directem Wege etwas ausmitteln, da man sie als unendlich klein annehmen muss. Betrachtet man aber mit Aufmerksamkeit das Verhalten der Körper, so scheint es sich zu ergeben, als müssten die Atome sphärisch und alle von gleicher Grösse sein; denn legt man eine gleiche Anzahl gleich grosser Kugeln auf eine bestimmte und gleiche Weise zusammen, so entstehen gleiche solide, mit denen der Krystalle übereinstimmende Figuren, und die Erfahrung hat gezeigt, dass Körper, die aus einer gleichen Anzahl einfacher Atome zusammengesetzt, unter denen aber die einfachen Körper nicht dieselben sind, bei der Krystallisation gleiche Krystallform annehmen. Diese Körper nennt man dann iso-

morphe (von ἴσος, gleich, und μορφη, Gestalt). So z. B. ist selensaure Talkerde isomorph mit schwefelsaurem Zinkoxyd.

Da aber eine gleiche Anzahl von Atomen auf ungleiche Weise zusammengelegt werden kann, woraus auch eine Ungleichheit in der daraus entspringenden Form hervorgehen muss, so folgt auch nicht nothwendig, dass alle Körper, die eine gleiche Anzahl einfacher Atome enthalten, isomorph seien. Darum können dieselben Atome das eine Mal die eine, und das andere Mal eine andere Krystallform hervorbringen. Bis jetzt kennen wir kein Beispiel von einem Körper, der mehr als zwei Krystall-Grundformen *) annehmen kann. Einen solchen Körper nennt man dimorph (von δυο, zwei). — Körper, die, aus theoretischem Gesichtspunkt betrachtet, isomorph sein müssten, und es doch nicht sind, nennt man heteromorphe (von ἑτερος, anders).

Eine erst ganz spät gemachte Erfahrung hat gezeigt, dass häufig, und vielleicht immer, aus einer ungleichartigen Zusammenlegung von Atomen von übrigens denselben einfachen Körpern in derselben Anzahl, nicht allein eine Verschiedenheit in der äussern Form, sondern auch eine Verschiedenheit in anderen Eigenschaften folgt, bis zu dem Grade, dass wir sie nicht mehr als einem und demselben Körper angehörend betrachten können. Dadurch entsteht folglich die Möglichkeit, dass zwei verschiedene Körper vollkommen gleiche Zusammensetzung haben, d. h. dieselben einfachen Körper, in derselben relativen und absoluten Anzahl von Atomen verbunden, enthalten können. Solche Körper nennt man isomerische (von ἰσομερης, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). So ist z. B. die Phosphorsäure, die sich durch Verbrennung des Phosphors bildet, in ihren Eigenschaften verschieden von derjenigen, die durch Auflösung von Phosphor in Salpetersäure entsteht, wiewohl beide aus 2 Atomen Phosphor und 5 Atomen Sauerstoff bestehen.

---

*) Wenn von Krystallformen die Rede ist, so wird unter Grundform diejenige Form verstanden, die unmittelbar von der relativen Lage der Atome in dem Körper abhängig ist. Aus jeder Grundform entspringen secundäre Formen, wenn durch zufällige Umstände bei der Ausbildung der Krystalle Kanten und Ecken unausgebildet bleiben, und durch Flächen ersetzt werden. Von solchen Form-Verschiedenheiten ist hier nicht die Rede.

Allein es giebt noch eine Art, wie Körper gleich zusammengesetzt scheinen und doch verschiedene Eigenschaften haben können: nämlich wenn die relative Atomen-Anzahl der einfachen Körper gleich, die absolute aber ungleich ist. So z. B. scheint es mehrere Körper von ganz ungleichen Eigenschaften zu geben, die alle aus Kohlenstoff und Wasserstoff in einem solchen Verhältnisse bestehen, dass die Anzahl der Wasserstoff-Atome doppelt so gross ist, als die der Kohlenstoff-Atome. Von mehreren dieser Körper glauben wir annehmen zu können, dass, wenn das zusammengesetzte Atom des einen aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff besteht, dasselbe bei einem anderen aus der doppelten Anzahl zusammengesetzt ist, nämlich aus zwei Atomen Kohlenstoff und 4 Atomen Wasserstoff; bei einem dritten aus der dreifachen Anzahl oder drei Atomen Kohlenstoff und 6 Atomen Wasserstoff, und bei einem vierten aus 4 Atomen Kohlenstoff und 8 Atomen Wasserstoff. Solche Körper nennt man polymerische Modificationen einer Verbindungsart (von πολυμερης, vielfach).

Ein anderer Fall, der hier nicht näher entwickelt werden kann, entsteht, wenn in einem zusammengesetzten Körper, er mag nur eine oder mehrere Arten zusammengesetzter Atome enthalten, unter gewissen Umständen die einfachen Atome sich so umlegen, dass eine Verbindung von zweien oder mehreren, anders zusammengesetzten Atomen entsteht, die aber in gleicher Menge und relativer Anzahl die Bestandtheile der ersten, nun verwandelten Verbindung enthält. Wo solche Verhältnisse statt finden, nennen wir sie, zum Unterschiede von den beiden vorhergehenden Fällen, metamerische (von μετα, dessen Zufügung eine Umsetzung bedeutet).

Die Atome werden von Kräften zusammengehalten, die vielleicht nur aus einer einzigen Grundkraft bestehen, die wir aber, zur leichteren Fasslichkeit und deutlicheren Erklärung ihrer Wirkungen, unter zwei Formen betrachten.

Die eine Kraft, zufolge welcher die kleinsten Theilchen der Körper unter einander zusammenhängen, nennt man Zusammenhangs-Verwandtschaft oder Cohäsionskraft. Von den verschiedenen Graden derselben hängt die verschiedene Festigkeit der Körper ab; ist sie stark, so ist der Körper hart und fest; wird sie schwächer, so wird der Körper tropfbar

flüssig, und bei noch grösserer Abnahme derselben nimmt der Körper Luft- oder Gasform an. Diese drei Zustände des Zusammenhangs der Körper, den starren, den flüssigen und den luftförmigen Zustand, nennt man die Aggregationsformen der Körper. Diese Kraft ist es, welche die relative Lage bestimmt, in welcher sich die Atome zu Krystallen ordnen, wenn ein Körper aus einem der beiden anderen Aggregatzustände in den starren übergeht. — Härte, Weichheit, Zähigkeit, Sprödigkeit etc. sind nur Modificationen dieser Kraft. Durch Pulvern, Feilen und ähnliche Weise wird sie mechanisch aufgehoben, durch Einwirkung der Wärme chemisch.

Die zweite Art der Verwandtschaft wird Vereinigungs-Verwandtschaft (Affinität) genannt. Sie findet nur bei zusammengesetzten Körpern, und zwar zwischen den einfachen Stoffen statt, woraus dieselben zusammengesetzt sind. Durch sie können zwei Körper sich zu einem neuen dritten vereinigen, der oft keine von den Eigenschaften derjenigen Körper behält, aus welchen er zusammengesetzt ist.

So können sich zum Beispiel Schwefel und Quecksilber, vermöge ihrer Vereinigungs-Verwandtschaft, zu Zinnober verbinden.

Man pflegt daher beide Arten der Verwandtschaft so zu beschreiben, dass erstere, die Zusammenhangs-Verwandtschaft, bei gleichartigen (homogenen) Körpern, z. B. zwischen den kleinsten Theilchen des Zinnobers, die chemische oder Vereinigungs-Verwandtschaft aber zwischen ungleichartigen (heterogenen) Körpern, z. B. zwischen Schwefel und Quecksilber, statt finde.

Die Vereinigungs-Verwandtschaft zeigt verschiedene Abänderungen, worunter folgende die wesentlichsten sind:

1) Die Grade dieser Verwandtschaft sind bei den meisten Körpern, welche durch sie verwandt sind, niemals von gleicher Stärke, sondern bei dem einen Körper ist sie stets grösser, wie bei dem andern.

So hat z. B. das Eisen eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel als das Quecksilber; wenn man daher Eisenfeilspäne und Zinnober genau mit einander mengt und zusammen erhitzt, so vereinigt sich das Eisen mit dem Schwefel, und scheidet das Quecksilber aus, welches dann mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder hervortritt.

Diese Art der Vereinigungs-Verwandtschaft hat man Wahlverwandtschaft genannt, weil die Körper von allen übrigen stets denjenigen auszuwählen scheinen, zu welchem sie die grösste Verwandtschaft besitzen.

2) Eine zweite Verschiedenheit zeigt sich in Hinsicht der Menge der Körper, welche durch ihre Verwandtschaft auf einander wirken, und zwar dergestalt, dass eine grössere Menge eines Körpers von schwacher Vereinigungs-Verwandtschaft einen Theil der stärkeren Verwandtschaft eines in geringerer Menge anwesenden zweiten Körpers überwältigen, das heisst mit wenigen Worten: dass die Menge bisweilen den Mangel an Stärke ersetzen kann. Indessen erleidet diese Regel bedeutende Ausnahmen.

3) Auch die ungleiche Zusammenhangs-Verwandtschaft (Cohäsionskraft) der Körper bringt Veränderungen hervor. Diess ist der Fall, wenn die Neigung eines Körpers zu Annahme der festen oder luftförmigen Gestalt entweder an sich so stark ist, dass sie jede Verwandtschaft überwältiget, oder wenn derselben noch eine andere schwächere Verwandtschaft zu Hülfe kommt, und dann beide zusammen die stärkere Verwandtschaft der Körper überwinden, welche sonst die flüssige Gestalt beibehalten haben würden.

Die Kohlensäure z. B. ist eine von denjenigen Säuren, die sich am leichtesten aus ihren Verbindungen mit andern Körpern trennen lassen. Der Grund davon liegt nicht allein darin, dass diese Säure eine an sich schwächere Vereinigungs-Verwandtschaft, als mehrere andere Säuren hat, sondern auch in ihrem Streben, Luftgestalt anzunehmen, was so gross ist, dass die kleinste Menge davon, die aus einer ihrer Verbindungen herausgetrieben wird, sogleich in Luftgestalt entweicht, folglich nicht, da sie nicht zurückbleibt, durch ihre Masse fortwirken kann.

4) Endlich wird diese Verwandtschaft auch verändert, wenn mehrere gemischte Körper auf einander wirken.

Wenn zwei Salze, z. B. schwefelsaures Ammoniak und salpetersaures Kali, mit einander gemengt werden, so verändert sich die Zusammensetzung beider Salze auf solche Weise, dass die stärkste Säure sich mit demjenigen Körper vereiniget, zu welchem sie oder auch beide (Säuren) die stärkste Verwandtschaft besitzen, der in diesem Falle das

Kali ist; die schwächere Säure hingegen verbindet sich mit dem Körper, zu welchem sie, oder auch beide, die schwächste Verwandtschaft haben, so dass aus dieser Mischung schwefelsaures Kali und salpetersaures Ammoniak entstehen. — Dass keine solche Veränderung statt finde, wenn die Bestandtheile dieser Salze schon vor der Vermischung auf diese Weise vereinigt waren, versteht sich von selbst.

Diese Abänderung der Vereinigungs-Verwandtschaft hat man die zusammengesetzte oder doppelte Verwandtschaft genannt.

Ein anderes Beispiel hiervon ist folgendes: Wenn man Eisenfeilspäne in Wasser legt, so entsteht keine Veränderung, weil die Verwandtschaft des Eisens zu dem einen Bestandtheile des Wassers, dem Sauerstoffe, die gegenseitige Verwandtschaft der Bestandtheile des Wassers, des Wasser- und Sauerstoffs, nicht zu überwältigen vermag. Bringt man aber Schwefelsäure hinzu, so wird dadurch das Verhalten der Verwandtschaften verändert. Die Schwefelsäure hat eine starke Verwandtschaft zu dem mit Sauerstoff verbundenen Eisen (oxydirten Eisen, Eisenoxyd), und diese Verwandtschaft, zu der ursprünglichen Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoffe hinzugefügt, überwindet nunmehr die Verwandtschaft des zweiten Bestandtheils des Wassers, des Wasserstoffs, die das Eisen für sich nicht überwältigen konnte, wodurch der Wasserstoff frei wird, und in Luftgestalt (als Wasserstoffgas) entweicht.

Diese Abänderung hat die wenig passende Benennung prädisponirende Verwandtschaft erhalten.

Dem Anfänger in der Wissenschaft, welcher noch keine Kenntniss von den Körpern und ihren Eigenschaften besitzt, diese Lehren in ihrem ganzen Zusammenhang auf eine hinlänglich fassliche Weise darzulegen, ist nicht möglich; inzwischen gestattet es auf der andern Seite der gegenwärtige Stand der Wissenschaft nicht, dieselbe ohne Voranschickung der obigen Lehrsätze abzuhandeln. Ich habe die Abhandlung der Chemie mit diesen Lehrsätzen begonnen, damit der Begriff von Atomen, von isomorphen und isomerischen Körpern, und von den Verwandtschaften in denjenigen Fällen nicht ganz fremd sei, wo er zum ersten Male zur Erklärung von Erscheinungen erforderlich ist. Eine vollständigere Entwickelung des Lehrge-

bäudes selbst folgt erst nach Abhandlung der unorganischen Chemie, nachdem sich der Studirende mit den Körpern und ihren Eigenschaften bekannt gemacht hat und die Beispiele versteht, ohne die es unmöglich ist, einen richtigen Begriff von der Corpuscular-Theorie (d. h. der Atom-Theorie), von den chemischen Proportionen und den Grundkräften, von denen Zusammenhang, Vereinigungs-Verwandtschaft und die chemischen Erscheinungen im Allgemeinen abhängen, zu erlangen.

Von den einfachen unwägbaren Stoffen.

Unter den einfachen Stoffen giebt es eine gewisse Klasse von Materien, welchen mehrere Haupteigenschaften der übrigen mangeln, die wir daher nicht mit Gewissheit zu den eigentlichen materiellen Stoffen rechnen, und die deshalb von Manchen nur als Eigenschaften derjenigen Körper betrachtet werden, an welchen sie sich in gewissen Fällen vorfinden.

Das hauptsächlichste Merkmal ihrer Verschiedenheit von andern Körpern ist, dass sie ohne Schwere (imponderabel) sind, und für sich selbst keinen wahrnehmbaren Raum einnehmen.

Es sind folgende vier: Licht, Wärme, Elektricität und Magnetismus. Sie haben so vieles mit einander gemein, dass man wohl vermuthen sollte, dass einer oder der andere aus den übrigen zusammengesetzt sei, oder dass sie sämmtlich aus gemeinschaftlichen, einfachen, uns gänzlich unbekannten Grundstoffen bestehen.

Licht und Wärme.

Die Erdkugel würde an sich dunkel und kalt sein, wenn sie nicht von der Sonne erleuchtet und erwärmt würde.

Die Sonne ist ein im Mittelpunkte unseres Planetensystemes befindlicher, grosser leuchtender Körper, von welchem unausgesetzt Licht und Wärme mit grosser Schnelligkeit ausströmen, und die sogenannten Sonnenstrahlen bilden. Die Natur der Sonne ist uns unbekannt. In Hinsicht ihrer Eigenschaft, zu leuchten und zu erwärmen, könnte man sie mit einer weissglühenden Eisenkugel vergleichen, in dem Augenblicke, wo diese aus dem Feuer genommen wird; allein auch

dieses Gleichniss ist unpassend, weil die Eisenkugel jene Eigenschaft sehr schnell wieder verliert, während sie bei der Sonne ohne Abnahme unausgesetzt fortdauert. Man hat in neuerer Zeit die Idee aufgestellt, dass die Quelle der Sonnenstrahlen eine Art von Atmosphäre sei, welche den, übrigens dunklen Körper der Sonne umgebe, und ist auf diese Vorstellung dadurch geleitet worden, dass man die Sonnenflecken für Oeffnungen in dieser Lichtatmosphäre gehalten hat, durch welche der dunkle Sonnenkörper sichtbar werde; indessen ist auch dieses eine blosse Vermuthung.

Die Sonnenstrahlen strömen mit einer solchen Geschwindigkeit aus, dass sie nur $8\frac{1}{2}$ Minuten Zeit brauchen, um den unermesslichen Raum zwischen der Erde und Sonne zu durchlaufen. Sie gehen beständig in gerader Linie fort, und breiten sich dabei so aus, dass ihre Dichtigkeit in demselben Verhältnisse abnimmt, in welchem die Quadrate ihrer Entfernung von der Sonne zunehmen. Das heisst: wenn die Erde doppelt so weit von der Sonne entfernt wäre, als sie es wirklich ist, so würden 4 Sonnen nöthig sein, um dieselbe eben so stark als jetzt zu erleuchten und zu erwärmen; wäre der Abstand dreimal so gross, so würden 9 Sonnen, bei vierfacher Entfernung 16 Sonnen u. s. w. erfordert werden.

Wenn die Sonnenstrahlen auf einen Körper treffen, so wird dieser dadurch sichtbar, dass sie von seiner Oberfläche zurückgeworfen werden, nach Gesetzen, welche die Physik lehrt.

Verschiedene Körper haben die Eigenschaft, die Sonnenstrahlen unverändert durch sich hindurch gehen zu lassen. Diese werden Leiter für das Licht, oder im täglichen Leben durchsichtig genannt. Wenn aber die Sonnenstrahlen in einen solchen durchsichtigen Körper eintreten, so wird ihre gerade Linie verändert, und nach Verschiedenheit der Brennbarkeit, Dichtheit und Oberfläche des Körpers, auf unterschiedliche Weise gebrochen. Kommen die Strahlen aus einem dünneren durchsichtigen Körper in einen dichteren, z. B. aus der Luft in das Wasser, so näheren sie sich der auf den Einfallspunkt senkrecht gedachten geraden Linie; und umgekehrt, wenn sie aus einem dichteren in einen dünneren übergehn. Darauf gründet sich der bekannte Versuch, dass, wenn man ein Stück Geld in eine Schüssel legt, und sich so weit

davon entfernt, dass das Geld durch den Rand der Schüssel dem Auge verdeckt wird, dasselbe dann wieder zum Vorschein kommt, wenn man die Schüssel voll Wasser giesst. Diese Eigenschaft der Körper, das durch sie hindurchgehende Licht zu brechen, wird durch die verschiedene Natur der Körper verschiedentlich verändert, und ist im Allgemeinen am stärksten bei den brennbaren Körpern. Daher werden die Sonnenstrahlen von Diamant, Naphta, Wasserstoffgas u. a. weit stärker gebrochen, als es in Verhältniss der Dichtigkeit dieser Körper geschehen sollte.

Durch die verschiedene Form der Oberfläche der Körper kann man eine verschiedene Brechung der Lichtstrahlen hervorbringen, sowohl beim Ein- als Austritt der Lichtstrahlen; hierauf gründet sich die Lehre von den Augengläsern, Brenngläsern u. s. w., oder die Dioptrik. Die Gesetze der Strahlenbrechung sind rein mathematisch, und gehören in die Physik, ihre Wirkungen aber sind auch ein Gegenstand der Chemie.

Zertheilung der Sonnenstrahlen.

Lässt man in einem vollkommen finsteren Zimmer durch eine kleine Oeffnung die Sonnenstrahlen auf ein Glasprisma oder ein eckig geschliffenes Glas fallen, und hält in einem gewissen Abstande ein weisses Papier dahinter, so erhält man eine längliche, an den Enden abgerundete Figur, die aus sieben der schönsten Farben besteht, welche allmählig eine in die andere übergehen. Dieses Bild, das sogenannte prismatische Farbenbild (*Spectrum prismaticum*), fällt etwas unterhalb der geraden Linie der Sonnenstrahlen auf das Papier, weil diese durch das Glas gebrochen werden. Wendet man eine Kante des Prisma's nach oben, so ist das Farbenbild zu oberst roth, wird dann orange, gelb, grün, hellblau, dunkelblau und zu unterst veilchenblau.

In diesem Farbenbilde hat Frauenhofer einige dunkle Linien gefunden, die bei derselben Art Licht immer beständig sind, und die ich, da ihre Erscheinung eigentlich der Gegenstand physikalischer Untersuchungen ist, hier nicht anführen würde, wenn sie nicht Veränderungen nach den verschiedenen Quellen, woher das Licht kommt, unterworfen wären. So z. B. hat in dem Farbenbilde, welches die Strahlen der

Sonne, des Mondes und der Planeten geben, das Dunkelgelbe eine doppelte schwarze Linie; dahingegen ist auf derselben Stelle in dem Farbenbilde des Feuerlichtes eine doppelte Linie eines hellern Lichtes *).

Stellt man einen Tisch so auf, dass das ganze Farbenbild klar und deutlich darauf fällt, bringt dann in jede der sieben Hauptfarben ein Thermometer, und stellt endlich zwei andere Thermometer ausserhalb derselben nahe an die abgerundeten Enden des Bildes, so zeigen sich folgende Erscheinungen: Die Thermometer, welche im violetten Strahle und nächst diesem ausserhalb des Farbenbildes stehen, werden nicht erwärmt; in der blauen Farbe bemerkt man schon ein kleines Steigen des Thermometers, noch mehr im Grünen; im Orangefarbnen und Rothen nimmt die Erwärmung immer mehr und mehr zu, bis endlich ausserhalb des Bildes, in gewissem Abstande vom rothen Ende desselben, die Temperatur am höchsten steigt, so dass die meiste Wärme in geringer Entfernung vom rothen Ende des leuchtenden Farbenbildes entwickelt wird.

Diess beweist deutlich, dass die Sonnenstrahlen bei ihrem Durchgange durch das Prisma in leuchtende gefärbte und in nichtleuchtende erwärmende Strahlen zertheilt, und beide auf verschiedene Weise gebrochen werden, daher sie auch nach der Brechung nicht auf einerlei Stelle fallen, sondern zwei verschiedene Spectra bilden, wovon das erwärmende das längste ist. Die dichtesten von den erwärmenden Strahlen, die am wenigsten gebrochen werden, fallen etwas ausserhalb der rothen, und die gefärbten Strahlen, welche die stärkste Brechung erleiden, fallen mit den am wenigsten concentrirten erwärmenden auf eine Stelle. Wenn z. B. Taf. I. Fig. 1. A B das Bild der gefärbten Strahlen darstellt, welches,

*) Frauenhofer hat dieses Verhalten in den Farbenbildern verglichen, die von verschiedenen Fixsternen gebildet werden, und gefunden, dass in dem vom Sirius und Castor keine schwarze Linie in dem Gelben, aber eine im Grünen und zwei im Blauen sind. Pollux hingegen giebt einen wie das Sonnenlicht. Es wäre nicht unmöglich, dass diese Beobachtungen, die beim ersten Anblick so wenig versprechen, uns einst zu grossen Schlüssen über die Natur der Lichtentwickelung bei den selbstleuchtenden Himmelskörpern führen können.

wegen der geringeren Brechung dieser Strahlen, das kürzere ist, so fällt das Spectrum der erwärmenden Strahlen ungefähr in A D, so dass bei D die dichtesten Strahlen einfallen, und nach A zu immer mehr abnehmen.

Die Zertheilung des Sonnenlichts in leuchtende und erwärmende Strahlen wurde zuerst von Herschel entdeckt, wiewohl einige Zeit vorher schon Rochon gefunden hatte, dass verschieden gefärbte Strahlen auch eine verschieden erwärmende Kraft besitzen. Herschel's Versuche sind späterhin von andern Naturforschern wiederholt und bestätigt worden. Allein man hat gefunden, dass der Stoff, aus welchem das Prisma verfertigt ist, Einfluss auf die Resultate hat. So fällt, nach Seebeck's Versuchen, der wärmste Punkt ausserhalb des rothen Strahles, wenn das Prisma aus englischem Flintglase gemacht, in den rothen Strahl selbst aber, wenn es aus Kronglas oder gewöhnlichem weissen Glase verfertiget ist; und wenn man, statt eines aus dem Ganzen verfertigten Prisma's, sich eines solchen bedient, das aus Glasscheiben zusammengesetzt und mit Wasser, Alkohol oder Terpenthinöl gefüllt ist, so fällt die stärkste Wärme in den gelben Strahl.

Inzwischen erleiden die Sonnenstrahlen im Prisma noch eine anderweitige Zerlegung. Scheele entdeckte nämlich, dass ein Papier, welches mit Chlorsilber (einem schneeweissen Körper, der die Eigenschaft besitzt, vom Sonnenlichte geschwärzt zu werden), bestrichen ist, wenn man das Farbenbild durch das Prisma darauf fallen lässt, in dem rothen Strahle nicht verändert, dagegen aber am äussersten Ende des Violetten vorzüglich stark geschwärzt werde. Diese Versuche sind späterhin mit der grössten Genauigkeit von Ritter, Wollaston, Böckmann, Seebeck und Bérard wiederholt worden, und alle stimmen dahin überein, dass, so wie das rothe Ende das wärmste ist, das violette Ende dagegen die Eigenschaft, das Chlorsilber zu schwärzen, am stärksten besitze. Bérard fand, dass die eine Hälfte Strahlen des Farbenbildes, vom rothen Ende an gerechnet, wenn man sie in einem doppeltconvexen Glase auffängt, sich in einem farbenlosen, unbeschreiblich stark leuchtenden Brennpunkt sammeln lässt, welcher auf das Chlorsilber nicht die mindeste Wirkung äussert; wogegen der weniger leuchtende Brennpunkt der

violetten Hälfte dasselbe in wenigen Minuten vollkommen schwärzt. Seebeck hat gefunden, dass Chlorsilber, das dem rothen Strahle lange ausgesetzt wird, eine blass rosenrothe Farbe davon annimmt, und dass, wenn das Prisma aus Flintglas besteht, sich das Chlorür zunächst ausserhalb der rothen Strahlen, wo die stärkste Wärme hinfällt, am meisten röthet. Dieselbe Farbenveränderung erleidet das Chlorsilber, wenn es bis zu einem gewissen Grade erhitzt und im Dunkeln eine Weile in dieser Temperatur erhalten wird.

Sonnenstrahlen, die durch gefärbtes Glas gehen, bringen gleiche Wirkungen, wie die gleichgefärbten Strahlen des Farbenbildes, hervor, so dass Chlorsilber hinter blauem und violettem Glase geschwärzt wird, hinter rothem und pomeranzengelbem aber nicht, vielmehr wird es hinter rothem Glase roth, und zwar weit leichter, als im prismatischen Farbenbilde selbst. Seebeck hat ferner die Beobachtung gemacht, dass, wenn man ein Papier mit einer neutralen und nicht allzu concentrirten Goldauflösung (aus welcher das Gold durch das Licht reducirt wird) bestreicht, und einen Theil dieses Papiers trocknet und im Dunkeln aufbewahrt, einen andern Theil aber nach dem Trocknen einige Augenblicke der Einwirkung des Sonnenlichts aussetzt, jedoch derselben wieder entzieht, ehe noch eine sichtbare Wirkung davon eintritt, und dann diesen Theil des Papiers mit dem andern (im Dunkeln) aufbewahrt, derselbe allmählig im Finstern eben derselben Farbenveränderung durch die Reduction des Goldes unterliegt, als wenn er länger am Tageslichte gelegen hätte, wogegen das andere Stück sich nicht im mindesten verändert.

Man hat ferner zu finden geglaubt, dass die beiden äussersten Enden des prismatischen Farbenbildes auch entgegengesetzte chemische Wirkungen hervorbrächten, dass das violette Ende reducire oder die Reduction befördere, das rothe Ende hingegen die Oxydation begünstige, und man hatt daher in der Zertheilung des Lichts etwas völlig Analoges mit den Wirkungen der getrennten entgegengesetzten Elektricitäten finden wollen. Ritter wollte beobachtet haben, dass das geschwärzte Chlorsilber von den rothen Strahlen wieder gebleicht werde, was jedoch allen andern Erfahrungen widerspricht. Umgekehrt fand Wollaston, dass Guajakharz im violetten Strahle, unter Einsaugung von Sauerstoffgas,

gas, grün werde, und Bérard beobachtete, dass ein Gemenge von Wasserstoffgas und Chlorgas von den violetten Strahlen entzündet werde, was in keinem andern Theile des Farbenbildes der Fall war. Seebeck hat gezeigt, dass diess auch hinter violettem, nicht aber hinter rothem und gelbem Glase statt finde. Dagegen gelang es Wollaston, einen wahren Gegensatz von chemischer Wirkung an den beiden Enden des Farbenbildes auf die Weise zu entdecken, dass er ein Papier mit Guajaktinktur gelb färbte, und dasselbe erst den concentrirten Strahlen am violetten Ende aussetzte, wo es grün wurde, dann aber in die concentrirten Strahlen des rothen Endes brachte, wo es seine gelbe Farbe wieder annahm. Allein, da er nachher fand, dass die grüne Farbe sich auch durch blosse Erwärmung des Papiers wieder in die gelbe verwandelt, so kann man die Wiederherstellung dieser Farbe am rothen Ende auch als eine blosse Wirkung der wärmenden Strahlen betrachten, besonders da bekanntlich mehrere Pflanzenfarben in + 100° bis 120° trockener Wärme, eben so gut als vom Sonnenlichte gebleicht werden.

Eine andere Beobachtung ist, dass gewisse Körper, z. B. Schwefelbarium, Schwefelstrontium, Schwefelcalcium, manche Diamanten, verschiedene Arten des Flussspaths u. dgl. m., wenn sie dem Sonnenlichte auf einige Augenblicke ausgesetzt werden, eine Zeitlang im Finstern leuchten. Wilson und Ritter haben ausgemittelt, dass diese Erscheinung vorzüglich durch das violette Farbenende hervorgebracht werde, und dass Körper, die im Dunkeln leuchten, diese Eigenschaft augenblicklich verlieren, wenn man sie dem rothen Ende aussetzt.

Diese bisher bekannt gewordenen Thatsachen deuten offenbar auf eine ungleiche Beschaffenheit der in die Endpunkte des Farbenbildes fallenden Strahlen hin. Wenn wir uns indessen in unseren Schlussfolgerungen besonders da, wo von allgemeinen und weitumfassenden Gegenständen die Rede ist, nicht übereilen wollen, so müssen wir auch bekennen, dass diese Umstände uns noch nicht zu der Annahme berechtigen, dass dieser Gegensatz gerade in Oxydation in dem einen, und in Reduction in dem andern Ende des Farbenbildes bestehe, so glaublich es auch sein mag, dass diese Idee künf-

tig durch ausgedehntere Untersuchungen sich als wahr bestätigen dürfte. Wir werden in der Folge sehen, dass die beiden Elektricitäten, von welchen wir durch Erfahrung wissen, dass die eine die Reduction, die andere die Oxydation befördert, sobald sie sich vereinigen und als Elektricitäten verschwinden, sich als strahlendes Licht und Wärme offenbaren. Welche wichtige Entdeckung würde es daher sein, wenn man dahin gelangte, aus dem strahlenden Lichte die Eigenschaften herleiten zu können, durch welche die verschwundenen Elektricitäten sich auszeichnen!

Morichini gab an, dass das violette Licht die Eigenschaft besitze, eine darin aufgehängte Compassnadel, nach einer halbstündigen Bestrahlung, magnetisch zu machen, und Madame Sommerville glaubte gefunden zu haben, dass Nähnadeln, mit violetter Seide bedeckt, im Sonnenschein magnetisch würden. Diese Angaben sind aber durch Andere nicht bestätigt befunden worden; namentlich glaubt Seebeck, dass sie auf einer Täuschung beruhen, und bemerkt, dass eine solche Magnetisirung, wenn der Stahl vorher vollkommen unmagnetisch war, unter keiner Bedingung statt finde. Zu demselben Resultate sind auch Riess und Moser gelangt.

Die Sonnenstrahlen sind folglich aus denjenigen Materien zusammengesetzt, die uns das Gefühl des Lichts und der Wärme verursachen.

Licht.

Ob das farbenlose Licht, nach Newton's Vermuthung, aus jenen sieben Hauptfarben zusammengesetzt sei, oder ob diese Farben durch Vereinigung des Lichts mit verschiedenen Mengen Wärme entstehen, wie man in neuerer Zeit hat vermuthen wollen, lasse ich hier auf sich beruhen.

Die Farben der Körper entstehen durch Zertheilung der Sonnenstrahlen, indem ihre Oberflächen gewisse Strahlen zurückwerfen, die übrigen aber zurückbehalten; so wird z. B. ein Körper blau genannt, dessen Oberfläche die blauen Strahlen zurückwirft, alle übrigen aber einsaugt u. s. w. Durch die bis in's Unendliche verschiedene Vermischung der zurückgeworfenen Strahlen entsteht die unendliche Nüancirung der

Farben der Körper. Schwarze Körper saugen alle Lichtstrahlen ein, weisse hingegen werfen dieselben sämmtlich zurück.

Bei jeder Zertheilung der Lichtstrahlen in Farben wird auch Licht und Wärme in höherem oder geringerem Grade ausgeschieden, je nachdem die zurückgeworfenen Strahlen in ihrer Grundmischung mehr oder weniger Wärme aufnehmen. Daher wird ein schwarzer Körper von den Sonnenstrahlen erwärmt, weil er alles oder fast alles Licht in sich aufnimmt, wobei die Wärme der Strahlen in ihm frei wird, und sich den nächsten Körpern mittheilt. Nach ihm folgen in den Graden der Erwärmung die violetten, blauen, grünen, gelben und rothen Körper; weisse werden am wenigsten erwärmt, und vollkommen polirte Spiegel, besonders metallene, nehmen gar keine Wärme an, weil sie die Strahlen ganz unverändert zurückwerfen.

Aus den sieben gefärbten Strahlen lässt sich wieder ein farbenloses Licht zusammensetzen, wenn man sie mit einem grossen Brennglase auffängt; allein dieses farbenlose Licht entsteht nur erst im Brennpunkte, und hat auch da noch einen farbigen Rand, weil sich die farbigen Strahlen nicht vollkommen genug vereinigen lassen. — Macht man sich eine runde Scheibe von Holz oder Pappe, und theilt sie in sieben Ausschnitte dergestalt ein, dass der Ausschnitt für die rothe Farbe 45°, für das Pomeranzengelbe 27°, für das Gelbe 48°, für das Grüne 60°, für das Hellblaue 60°, für das Dunkelblaue 40°, und für das Violblaue 80° beträgt, und bemalt diese Ausschnitte mit möglichst klaren Farben, so erscheint die Scheibe vollkommen weiss, wenn sie mit einer gewissen Schnelligkeit umgedreht wird.

Wenn die Lichtstrahlen durch ein auf beiden Seiten convex (erhaben) geschliffenes Glas, z. B. durch ein gewöhnliches Brennglas, hindurchgehen, so werden sie, wie die Physik lehrt, gegen den Mittelpunkt des Glases zu dergestalt gebrochen, dass sie hinter dem Glase einen Kegel bilden, und, nach der grösseren oder geringeren Convexität des Glases, in kürzerem oder weiterem Abstande in einem Punkt zusammentreffen, den man den Brennpunkt oder Focus nennt. Hält man in diesen Punkt einen undurchsichtigen Körper, so fallen auf diesen kleinen Raum alle Sonnenstrahlen zusammen, welche durch das ganze Brennglas durchgegangen sind,

und setzen alle Wärme, welche sich über einen Raum von der Grösse des Brennglases verbreitet haben würde, auf diesem einzigen Punkte ab. Daher entsteht in diesem Punkte eine Wärme, die, nach Verschiedenheit der Grösse und Erhabenheit des Glases, von einer schwachen Glühhitze bis zum höchsten Grade der Hitze gehen kann, den wir hervorzubringen vermögen. Hierbei ist aber noch zu erinnern, dass der Brennpunkt der wärmenden Strahlen nicht ganz genau mit dem Punkte der leuchtenden Strahlen zusammenfällt, sondern, weil jene weniger gebrochen werden, eine kleine, kaum bestimmbare Strecke hinter den Lichtpunkt.

Wollaston fand mittelst eines zu diesem Versuch eingerichteten ringförmigen Prisma's (welches aus einem doppeltconvexen, in der Mitte bis auf einen gewissen Abstand von dem Umkreise mit schwarzem Papier überzogenen Glase bestand), dass, wenn das Licht dadurch farbig gebrochen wurde, der Brennpunkt der wärmenden Strahlen etwa um $\frac{1}{12}$ seiner ganzen Entfernung vom Glase weiter wegfalle, als der Brennpunkt der leuchtenden Strahlen.

So lange die Strahlen durch Leiter oder durchsichtige Körper gehen, werden sie nicht zerlegt, und der durchsichtige Körper nimmt keine Wärme an; je weniger durchscheinend aber die Körper sind, desto mehr werden sie erwärmt. Daher setzen die Sonnenstrahlen in der Luft nur wenig Wärme ab, weil die Luft der beste bekannte Lichtleiter ist; das Glas hingegen, und selbst das reinste, ist schon ein geringerer Leiter als die Luft, zersetzt daher schon einen kleinen Theil der Strahlen, und wird dadurch erwärmt. Dieser Umstand macht, dass in der höheren Atmosphäre eine stete Kälte herrscht, weil die Sonnenstrahlen dort keinen Körper antreffen, welcher ihre Wärme ausscheiden könnte. Aus diesem Grunde ist auch die Wärme auf hohen Bergen so gering, weil die Sonnenstrahlen dort auf eine so unbedeutende Körpermasse treffen, dass die aus ihnen entwickelte Wärme von der umgebenden Luft immer wieder fortgeführt wird. Hierzu kommt noch, dass die Sonnenstrahlen in der wärmsten Zeit auf die Abhänge der Berge in schräger Richtung, und daher weniger dicht auffallen. — Dunkle Körper, die alles Licht einsaugen, scheiden auch alle Wärme aus, daher der Erdboden mehr erwärmt wird, als das Meer.

Man hat diese Eigenschaft der Körper benutzt, um die Intensität oder Dichtigkeit des Lichtes zu messen, und zwar auf die Weise, dass man von zwei ziemlich gleich gehenden Thermometern die Kugel des einen geschwärzt hat. Im Dunkeln gehen beide gleich, am Tage aber steigt das geschwärzte höher, als das andere, und zwar um so mehr, je stärker das Licht ist, das auf beide fällt. Ein solches Instrument nennt man einen Lichtmesser oder Photometer. Es wurde von Pictet erfunden. Leslie fand durch die damit angestellten Versuche, dass das Sonnenlicht eine 12,000 Mal stärkere Intensität als ein Wachslicht hat, so dass ein Stückchen Sonne von der Grösse einer Lichtflamme so viel als 12,000 Wachslichter zusammen leuchten würde. Mittelst desselben Instruments kann man auch die Durchsichtigkeit der Körper messen. So fand Leslie, dass z. B. von 100 Lichtstrahlen trockner Cambrik 80, nasser Cambrik 93, feines Papier 49, geöltes Papier 80 Strahlen u. s. w. durchlassen.

Die Sonnenstrahlen sind sonach an und für sich nicht warm, sondern geben dann erst Wärme, wenn sie von nichtleitenden Körpern zersetzt und eingesaugt werden, daher man lange glaubte, die Sonnenstrahlen würden dadurch wärmend, dass sie einen auf der Erde befindlichen eigenen Wärmestoff in Bewegung setzten. Nach Leslie's photometrischen Versuchen betrug, unter der Breite von Edinburg im Sommer zur Zeit der Sonnenwende, die wärmeerregende Kraft der Sonnenstrahlen beim Untergange der Sonne 90° Fahr. oder + 32° C. Im Winter hingegen war ihre höchste wärmende Kraft = 25° Fahr. oder — 3°,6 C. Die Sonnenstrahlen, welche an einem Sommertage durch einen mit lichten Wolken bedeckten Himmel durchströmen, betragen unter derselben Breite 16° bis 20° C., im Winter aber nur 6° bis 9° C.

Bei jeder Verbrennung entstehen Strahlen, die den Sonnenstrahlen ähnlich, jedoch weit weniger dicht und mit dem in ihnen enthaltenen Wärmestoffe weit schwächer verbunden sind. Man kann sich leicht von der wärmenden Natur dieser Strahlen überzeugen, wenn man sich im Winter in einem kalten Zimmer vor ein Kaminfeuer stellt; man fühlt die Hitze oft in ziemlicher Entfernung vom Feuer, ungeachtet die Zimmerluft nicht davon erwärmt wird. Die Ursache davon ist, dass die Feuerstrahlen ihren Wärmestoff nicht unmittelbar an

die Luft als Leiter, sondern erst dann absetzen, wenn sie auf einen undurchsichtigen Körper stossen. Daher schmilzt auch das Eis an den Fenstern, sobald es von den Strahlen des Kaminfeuers erreicht wird, wenn auch das Zimmer selbst noch so kalt ist, dass zwischen dem Fenster und der Feuerstätte Wasser im Schatten noch gefrieren kann.

Die Strahlen des Feuerlichts können eben so, wie die Sonnenstrahlen, gebrochen, verdichtet und zerlegt werden, enthalten aber eine weit geringere Menge Wärmestoff, und lassen ihn auch viel leichter fahren. Wenn man sie daher durch ein Brennglas zu verdichten versucht, so wird das Glas erwärmt, und die leuchtenden Strahlen gehen fast allein hindurch. Dabei findet der besondere Umstand statt, dass die Wärmestrahlen des Feuers mit weit geringerem Verluste durch ein Brennglas von so dunkler Farbe gehen, dass es undurchsichtig ist, so dass man sagen könnte, dass da, wo die Lichtstrahlen durchgehen, die wärmenden zurückbleiben, und so umgekehrt. Auf gleiche Weise verhält es sich mit gläsernen Brennspiegeln; mit guten metallenen Brennspiegeln hingegen kann man die Feuerstrahlen verdichten, und, nach Verhältniss ihrer verschiedenen Intensität, Körper, die man in ihren Brennpunkt bringt, erhitzen oder auch anzünden. Die Strahlen des Feuers sind demnach nicht ganz so zusammengesetzt, wie die Sonnenstrahlen, ungeachtet sie, wie diese, durch das Prisma in die sieben Hauptfarben zertheilt werden können, wobei sie, wie oben angeführt worden, auch nicht die dunklen Linien zeigen, die man in dem Farbenbilde des Sonnenlichtes bemerkt.

Ob Wärme für die Natur eines Lichtstrahls nothwendig bedingt sei oder nicht, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; dass aber ein Lichtstrahl einen grossen Theil seiner Wärme verlieren, und doch noch ein Lichtstrahl bleiben könne, sehen wir nicht nur an den Feuerstrahlen, welche durch ein Brennglas gehen, sondern auch am Mondlichte, welches durch die vom Monde zurückgeworfenen Sonnenstrahlen gebildet wird, die ihre Wärme und einen grossen Theil ihres Lichts auf der sie verschluckenden Oberfläche des Mondes zurücklassen, und dadurch ihre Eigenschaft, zu wärmen, gänzlich verlieren.

Viele Körper geben auch ohne Verbrennung ein schwaches Licht von sich, das zwar hinlänglich sichtbar ist, aber

nicht zum Erleuchten ausreicht, wie z. B. manche lebende Thiere, faulende Thier- und Pflanzenstoffe, mehrere Steinarten, wenn man sie gelinde erwärmt, oder gegen einander stösst und reibt, Zucker, wenn er gestossen wird u. s. w. Verschiedene Salze, wenn sie krystallisiren, geben in der Flüssigkeit leuchtende Funken, die bisweilen sehr schnell auf einander folgen, wie z. B. schwefelsaures Kali, Fluornatrium. Woher das Licht in diesen Fällen komme, ist uns eben so unbekannt, als wir in den meisten Fällen nicht wissen, ob dieses Licht einige Wärme enthalte.

Die Lichtstrahlen haben mancherlei Einfluss auf die Zusammensetzung mehrerer Körper, wobei sich die Strahlen der Sonne, durch ihre unendlich grössere Dichtheit, wieder vor allen andern auszeichnen. Ihre gewöhnlichste Wirkung ist, dass sie verschiedene oxydirte oder verbrannte Körper wieder in ihren ursprünglichen brennbaren Zustand versetzen, wobei der Sauerstoff in Gasgestalt ausgeschieden wird. So färben sie z. B. reine und concentrirte Salpetersäure gelb oder roth, während ein Theil ihres Sauerstoffs in Gasgestalt entweicht. Aus manchen Goldauflösungen fällen sie theils das Gold in metallischer Gestalt, theils färben sie die Flüssigkeit purpurroth. Silbersalze werden durch das Licht theils zu metallischem Silber reducirt, theils geschwärzt, besonders zeigt das Chlorsilber diese Eigenschaft.

Das Licht bleicht und zerstört die meisten vegetabilischen Farben. Wir sehen täglich, wie das Sonnenlicht unsere gefärbten Zeuche ausbleicht und die meisten ihrer Farben vernichtet. Ein des schnellen Verlaufs halber sehr interessantes Beispiel liefert die aus Kirsch- und Fliederblättern mit Spiritus bereitete grüne Tinktur, wenn man sie in die Sonne stellt. Sie verliert innerhalb zwanzig Minuten ihre Farbe, die sie auf einer dunklen Stelle sehr lange unverändert behält. Schon Rumford vermuthete, dass diese Wirkungen hauptsächlich in der erwärmenden Kraft der Strahlen ihren Grund haben dürften, und Gay-Lussac und Thénard haben durch Versuche dargethan, dass solche Farben, welche in der Sonne langsam verschiessen, in wenigen Minuten gebleicht werden können, wenn man sie einer warmen Luft aussetzt, deren Hitze die Temperatur des kochenden Wassers übersteigt, aber nicht so stark sein darf, dass sie die gefärbten Stoffe verbrennt.

Die meisten lebenden Pflanzen, wenn sie im Dunkeln wachsen, werden farbenlos, hoch und schmächtig, und erlangen ihre grüne Farbe und Festigkeit erst im Sonnenlichte. — Pflanzen und Bäume, die wir in unseren Zimmern ziehen, neigen sich nach dem Fenster zu, und die im Freien wachsenden richten sich stets in die Höhe, und bilden, wenn sie niedergelegt werden, Kniee, um sich wieder aufzurichten, weil sie von oben herab am besten vom Lichte bestrahlt werden. — Auch Thiere können ohne Licht nicht gedeihen und sich wohl befinden, wie wir an vielen Beispielen solcher Thiere sehen, die lange in dunklen Behältnissen eingeschlossen gewesen sind. Ganz entgegengesetzt verhält es sich mit Saamen und Embryonen, die während ihrer Entwickelung von undurchsichtigen Körpern umgeben sein müssen.

Sollten diese Veränderungen, welche die Sonnenstrahlen erzeugen, ihren Grund in der Entwickelung von Wärme haben, so müsste diese durch die nächsten Umgebungen augenblicklich wieder so herabgestimmt werden, dass die Temperatur, bei welcher die chemische Wirkung vor sich geht, durch das Thermometer nicht entdeckt werden könnte.

Was das Licht eigentlich sei, ob es aus einer eigenthümlichen Materie bestehe, oder durch eine Vereinigung der so eben beschriebenen chemischen Strahlen mit der Wärme gebildet werde, vermögen wir nicht zu bestimmen. Wenn es von undurchsichtigen, besonders dunkelfarbigen Körpern eingesogen wird, so verschwindet es gänzlich, und wir finden dennoch, dass weder diese Körper, wenn sie auch das Licht Jahre lang verschluckt haben, am Gewichte zunehmen, noch dass die Sonne durch das beständige Ausströmen von ihrer leuchtenden Kraft verliere. — Weil das eingesogene Licht gänzlich verschwindet, so glaubte man eine Zeitlang, das Licht entstehe durch die Bewegung eines hypothetisch angenommenen feinen Stoffes, des sogenannten Aethers, der den unermesslichen Weltraum überall ausfülle, und dessen Bewegung durch die Sonne unterhalten werde.

Zwei Theorien über das Licht haben die Meinungen der Naturforscher getheilt. Newton zeigte, dass die Erscheinungen sich am leichtesten erklären lassen, wenn man annähme, das Licht sei ein Stoff, dessen unendlich kleine Theilchen mit grosser Schnelligkeit in gerader Richtung fortge-

stossen würden. Der Abstand dieser Theilchen von einander könne sehr gross, z. B. noch grösser als der halbe Erddurchmesser sein, ohne dass unsere Sinne die mindeste Lücke zwischen ihrer Aufeinanderfolge bemerken können, und daher könnten die Strahlen sich in jeder Richtung durchkreuzen, ohne einander in ihrem Wege aufzuhalten. — Diese Hypothese setzt also voraus, dass ein Stoff von dem leuchtenden Körper ausgehe, und, auf die Sonne angewendet, dass jener Stoff unaufhörlich von ihr ausströme; daher hat diese Hypothese den Namen Emanations-System erhalten.

Man hat dagegen eingewendet, dass die Sonne auf diese Weise fortdauernd an Masse verlieren müsste, und, da uns eine solche Verminderung nicht bemerkbar werde, auch das Emanations-System folglich ohne allen Grund sei. Allein, abgesehen davon, dass die Masse der Sonne durch ihr Leuchten wohl vermindert werden könnte, ohne dass es uns wegen der Kürze der Zeit, auf welche unsere Beobachtungen beschränkt sind, bemerklich würde; so scheinen doch andere Umstände die befürchtete Verminderung des Sonnenkörpers wenig wahrscheinlich zu machen. Wir haben gesehen, dass die Masse der Körper, auf welchen die auffallenden Sonnenstrahlen verschwinden, keine Vermehrung erhält, und dass sonach die Sonnenstrahlen, was auch nach ihrem Verschwinden aus ihnen werden mag, nicht zurückbleiben, und wir werden in der Folge sehen, dass die Wärme, welche beim Verschwinden des Lichts fühlbar wird, sie mag nun entweder aus ihrer Verbindung mit dem Lichte losgetrennt, oder durch Umwandlung der verschwindenden Strahlen erzeugt werden, eben so wenig auf der Erde zurückbleibt. Hieraus könnte man daher die Vermuthung abnehmen, dass sie in irgend einer andern Gestalt, als das strahlende Licht ist, wieder zur Sonne zurückkehren.

Dagegen lässt sich aber gleichwohl wieder mit Grund entgegnen, dass derjenige Theil der Sonnenstrahlen, welche auf die die Sonne umkreisenden Planeten fallen, unendlich gering gegen die Anzahl derjenigen Sonnenstrahlen ist, welche ohne Unterlass in das Weltall ausströmen, und innerhalb unseres Planetensystemes nirgends auf undurchsichtige Körper treffen, die ihren Lauf unterbrechen und sie zurückschicken könnten. Es ist aber einmal unser Loos, allemal auf Unbe-

greifliches zu stossen, sobald wir uns bemühen, Alles verstehen zu wollen.

Euler, welcher das Ausströmen eines Stoffes aus der Sonne nicht für zulässig hielt, suchte eine andere Ansicht von den Lichterscheinungen aufzustellen, durch welche er die Analogie des Lichts mit dem Schalle mathematisch darlegte, und die kein Ausströmen nöthig machte. Nach seiner Meinung ist das Weltall mit einem unendlich feinen Stoffe ausgefüllt, der Alles durchdringt und für unsere Sinne so lange unwahrnehmbar bleibt, als er sich in Ruhe befindet; diesen Stoff nannte er Aether. Ein leuchtender Körper setzt diesen Stoff in eine zitternde Bewegung, die derjenigen Bewegung der Luft gleicht, durch welche die Fortpflanzung des Schalles geschieht. Von diesen Voraussetzungen ausgehend, zeigte Euler, wie alle Lichtbrechungs-Erscheinungen durch das Brechen dieser Oscillationen erklärlich werden, und entwickelte daraus eine höchst sinnreiche und annehmliche Theorie des Lichts, welche man die Oscillations-Theorie genannt hat.

Diese Theorie ist überall ausreichend, so lange die Erscheinungen bloss mechanisch sind. Allein schon bei Erklärung der Zertheilung des Lichts in Farben durch das Prisma leistet sie weniger Genüge, obschon ihr geistreicher Urheber es verstanden hat, sie auch hier als höchst interessant darzustellen. Kommt man aber endlich auf die chemischen Wirkungen des Lichts, so stösst diese Theorie noch mehr an das Unbegreifliche, und man nimmt deutlich wahr, dass diese Phänomene etwas in sich fassen, was nicht bloss mechanisch ist. Dahin gehören auch manche in neuerer Zeit theils erst entdeckte, theils besser entwickelte Erscheinungen bei der Brechung des Lichts, z. B. durch Doppelspath, Alabaster, Glimmer u. dgl. m., welche Erscheinungen man unter dem Namen der Polarisation des Lichts zusammen begreift, die jedoch zu tief im Gebiete der mathematischen Physik liegen, als dass sie in einem Lehrbuche der Chemie abgehandelt werden könnten, die aber, wenn ich mich nicht täusche, weder durch die eine, noch die andere Theorie vollständig erklärt werden können.

Man erlaube mir hier, die Aufmerksamkeit des jüngeren Lesers gelegentlich auf einen Umstand zu lenken, der sich bei dem Studium der Naturkunde sehr oft darbietet, nämlich auf

die oft sehr verschiedenen Erklärungen einer und derselben Erscheinung. Wir müssen gleich bei unserm ersten Eintritte in das Gebiet der Naturkunde uns in der Ueberzeugung befestigen, dass wir nicht Alles erklären können, und dass unsere Bemühungen deshalb oft fruchtlos sein werden. Zwei ungewöhnlich grosse Geister haben hier Ein Phänomen von zwei ganz verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet. Beide Ansichten können natürlich nicht richtig sein. Minder tiefdenkende Naturforscher pflegen nicht selten von streitigen Meinungen die eine als richtig anzunehmen; Jünglinge sind dazu noch mehr geneigt, als Männer, denen die Erfahrung schon oft ihre liebsten Ideen vernichtet hat, und die dadurch misstrauischer geworden sind. Allein es ist nicht nothwendig, dass von zwei sich widersprechenden Erklärungen die eine allemal die richtige sein müsse; denn das wahre Verhalten der Sache kann noch verborgen sein und es für immer bleiben. Man muss daher zwar alle Wahrscheinlichkeiten wohl prüfen, ohne jedoch gerade eine derselben als Wahrheit zu betrachten, d. h. ohne einer davon völligen Glauben zu schenken, bevor man nicht für ihre einzige Richtigkeit, und folglich für die Unrichtigkeit aller übrigen, vollgültige Beweise hat. Und es ist in der That nicht möglich, zu bestimmen, welche von den hier angeführten Erklärungen wahrscheinlicher ist, als die andere; wir können deshalb weder die eine, noch die andere als vollkommen richtig betrachten.

Newton nahm an, dass das Licht eine Materie sei, deren kleinste Theilchen sich mit einer grossen Geschwindigkeit fortbewegen. Diese Hypothese erklärt zwar die Erscheinungen, stösst aber auf die Schwierigkeit einer unwahrscheinlichen Verminderung der Sonnenmasse, ohne die sich ein Ausströmen nicht denken lässt. Diese Schwierigkeit enthält aber keinesweges die Unmöglichkeit, dass die Sache sich nicht so verhalten könnte. Neuerlich hat indessen Young die Beobachtung gemacht, dass unter gewissen Bedingungen ein Lichtstrahl durch einen andern so aufgehoben werden kann, dass dadurch Schatten oder Dunkelheit entsteht; — eine Erscheinung, die durchaus nicht mit der Emanationstheorie vereinbar ist, nach der Oscillationstheorie aber dadurch erklärt werden kann, dass, wenn von zwei Lichtwel-

len die eine zur Hälfte ihrer Oscillationsweite verzögert ist, ihre tiefste Stelle mit der höchsten der andern zusammenfällt, und so beide sich einander aufheben. Euler nahm einen feinen Stoff, den Aether, an, für dessen Existenz kein anderer Grund vorhanden ist, als dass man seiner zu der Erklärung der Phänomene bedarf. Denn dieser Stoff ist für unsere Sinne nicht wahrnehmbar, füllt den Weltraum aus und ist ohne Schwere, d. h. er wird weder von der Sonne, noch von der Erde angezogen. Das Erzittern desselben bringt den sinnlichen Eindruck hervor, den wir Licht nennen. Nun können wir nicht einsehen, wie die im Aether einmal hervorgebrachte Bewegung, wodurch das Licht entsteht, wieder zum Stillstand gebracht werden soll, ohne Zuthun einer, dieselbe wiederum hemmenden, gegenwirkenden Kraft. Dass sie gleichwohl augenblicklich aufhören könne, sehen wir daraus, dass undurchsichtige Körper Schatten werfen, welches daher rührt, dass der Aether hinter dem Schatten gebenden Körper in Ruhe kommt. Wenn es nur eine Kraft giebt, die der Bewegung des leuchtenden Aethers entgegen wirkt und sie zum Stillstande bringt; so muss solche eben so wirken, wie die in der Physik sogenannte Trägheit der Körper (*vis inertiae*) und der Aether muss folglich einen Widerstand gegen diejenigen Körper ausüben, die ihn zu verdrängen suchen. Dann würden aber die Planeten in ihrem Umlaufe durch den Aether aufgehalten werden, und ihre Bewegungen von Jahr zu Jahr an Geschwindigkeit abnehmen, was wenigstens eben so stark gegen unsere Erfahrung und gegen die Wahrscheinlichkeit streitet, als dass die Masse der Sonne durch das Ausströmen des Lichts vermindert werden solle.

Zieht man dabei noch in Betracht, dass es Erscheinungen in der chemischen Zerlegung giebt, welche sich durch die Oscillationen des Aethers nicht erklären lassen; so muss uns die Euler'sche Ansicht unwahrscheinlich vorkommen, ohne dass wir deshalb die Newton'sche für richtig annehmen können, und es bleibt uns daher nichts als das Bekenntniss übrig, dass wir noch sehr vieler Entdeckungen bedürfen, ehe wir von der Natur des Lichtes etwas Zuverlässiges zu wissen glauben können.

Wärme.

Wärme ist der zweite Bestandtheil der Sonnenstrahlen; dieser verschwindet aber beim Einsaugen der Strahlen für unsere äusseren Sinne nicht, wie das Licht, sondern wird uns durch ein eigenes Gefühl wahrnehmbar, das wir Wärme nennen.

Der mittlere Theil der Erdkugel ist beständig warm, weil er eine solche Stellung gegen die Sonne hat, dass ihre Strahlen senkrecht auf seine Oberfläche fallen. Je mehr wir uns aber den Polen nähern, desto kälter wird es, weil wegen der Rundung der Erde die Sonnenstrahlen hier nur schräg auffallen, und weil folglich in dem Verhältnisse, wie die Rundung der Erdoberfläche von der rechtwinkligen Stellung gegen die Strahlen abweicht, desto wenigere von diesen auf eine gleich grosse Fläche fallen, und mithin den Erdboden desto weniger erwärmen, so dass endlich an den Polen selbst die Sonnenstrahlen gerade vorbeischiessen, und gar keine Wärme an diese absetzen. Indessen macht die Neigung der Erde in ihrer Bahn, dass jeder Pol ein halbes Jahr hindurch in einer ganz schrägen Richtung von der Sonne beschienen wird, und dass der Erdgürtel, auf welchen die Sonnenstrahlen senkrecht auffallen, sich vom Aequator wechselweise ein wenig mehr nördlich oder südlich entfernt.

Die Oberfläche der Erde ist folglich an sich kalt, und die Wärme nur da vorhanden, wo sie sich aus den Sonnenstrahlen ausscheidet, und je nachdem die Oberfläche der Erde mehr oder minder erwärmt wird, mehr oder weniger tief in ihre Masse eindringt. Hörte die Sonne auf zu leuchten, so würde die Erde sehr bald bis zu der Temperatur unter den Polen, und vielleicht noch weiter erkalten, weil sie keine Wärme mehr erhalten und die früher empfangene während ihres Laufes beständig wieder absetzen würde, indem die Wärme keine Schwere hat, daher von der Erdmasse nicht angezogen und zurückgehalten wird.

Hierdurch entsteht bei den abwechselnden Wendungen der verschiedenen Erdtheile nach der Sonne der Unterschied der Temperatur am Tage und bei Nacht, im Sommer und Winter. Aus diesem Grunde sind auch die Pole der Erde eine feste Masse, und das Wasser, welches die Seen und Meere bildet, wird erst in einiger Entfernung von den Polen flüssig,

wo die auffallenden Sonnenstrahlen dicht genug werden, um durch ihre Wärme das Eis zu schmelzen. Wie weit die Erde inwendig wärmer oder kälter als auf der Oberfläche sei, ist uns unbekannt. Die Versuche, diess zu ermitteln, haben ungleiche Resultate gegeben. Wenn man die Wärme des Wassers im Meere an tieferen Stellen misst, so hat man sie gegen die Tiefe zu abnehmend gefunden, so dass sie ganz unten nur ein oder ein Paar Grade über dem Frostpunkte war; aber da das kältere Wasser schwerer als das wärmere ist, so muss in dem Meere eine Bewegung entstehen, wodurch das Wasser von den kälteren Regionen zu den wärmeren am Boden des Meeres niederfliesst, dessen warmes Wasser an der Oberfläche nach kälteren Gegenden geführt wird, und daher Strömungen entstehen, die die Kälte des Wassers auf dem Boden des Meeres behalten. Bei Messungen der Erdwärme in Bergwerken hat man sowohl in Europa als auch in Amerika gefunden, dass die Wärme gegen die Tiefe zunimmt, so dass sie um einen Thermometergrad für jede 32 Meter (107,2 Fuss) zu steigen scheint, was beweisen könnte, dass die Erde im Innern eine höhere Temperatur hat, und schon 36000 Fuss tief glühend sein könnte. Man hat indessen diese höhere Temperatur in der Tiefe in den Bergwerken, als eine Folge von den zufälligen Erwärmungen, die in den Bergwerken bei den darin vorkommenden Arbeiten entstehen, zu erklären gesucht, so dass dieser Gegenstand noch nicht vollkommen ausgemittelt zu sein scheint. Wenn man indessen bedenkt, dass die Bestandtheile der Verbindungen, woraus unsere Erde besteht, nicht unter einander verbunden werden konnten, ohne dass nicht eine bedeutende Erhöhung in der Temperatur daraus entstanden wäre, so wird es sehr wahrscheinlich, dass die Erde ehemals auch auf der Oberfläche eine weit höhere Temperatur als jetzt gehabt haben müsse; auch liefert hierzu die Geologie die unwiderleglichsten Beweise; diese Wärme, kann man annehmen, verschwand mit der Länge der Zeit von der Erdoberfläche; in der Tiefe aber ist sie noch bis zu einem gewissen Grade vorhanden und kann von da aus nur mit der grössten Langsamkeit entweichen.

Ein, auf irgend eine Weise, erwärmter Körper lässt nach und nach seine Wärme wieder fahren, und diese entweicht entweder strahlend, wie das Licht, oder durch Mit-

theilung an die benachbarten Körper, die dadurch erwärmt werden.

Die Wärme verliert mit dem Lichte ihre strahlende Kraft nicht gänzlich. Man kann deshalb von einem erhitzten, aber nicht glühenden, d. h. nicht leuchtenden, Körper die Wärmestrahlen auf einem concaven Metallspiegel auffangen, und in dem Brennpunkte concentriren, so dass ein Thermometer, das in den Brennpunkt gestellt wird, bedeutend höher steigt, als in dem umgebenden Medium. Scheele lehrte uns zuerst den Unterschied zwischen strahlendem Lichte und strahlender Wärme, und bewies, dass beide nach einerlei Gesetzen zurückgeworfen werden. Schon lange vorher hatte die Academia del Cimento in Italien einen Versuch angestellt, die Kältestrahlen eines Stücks Eis aufzufangen und zu verdichten. Allein dieser Versuch und seine Resultate geriethen bei den Naturforschern ganz in Vergessenheit, bis Pictet ihn wiederholte und die Richtigkeit des Erfolges bestätigte. Da wir die Kälte mit gutem Grunde nur als Mangel von Wärme betrachten, so scheint diess anfangs unbegreiflich.

Allein man stelle zwei gleich grosse metallene Brennspiegel in nicht zu grosser Entfernung, z. B. 2 bis 3 Ellen von einander, dergestalt auf, dass die Strahlen, welche von dem Brennpunkte des einen Spiegels auslaufen, in dem Brennpunkte des andern Spiegels sich wieder sammeln, so wie in Fig. 2. Tafel I. die punktirten Linien es andeuten. Hängt man nun einen heissen Körper, der aber nicht bis zum Leuchten und Glühen erhitzt zu sein braucht, in den Focus des einen Brennspiegels, z. B. in A, so bemerkt man, wenn man die Hand in den Focus B des andern Spiegels hält, dass sie stark erwärmt wird, und ein hier aufgestelltes Thermometer steigt sogleich bedeutend. Hängt man aber in A ein Stück Eis, und in B ein sehr empfindliches Thermometer — am besten ein Luftthermometer — auf, so sinkt das Thermometer unter die Temperatur der umgebenden Luft herab, und dieses Sinken nimmt noch mehr zu, wenn man etwas fein gestossenen Salmiak auf das Eis streut, wodurch dieses, aus Gründen, die weiter unten entwickelt werden sollen, noch kälter wird. Rückt man das Eisstück von dem Brennpunkt in A weiter weg, z. B. in die Mitte zwischen A und B, so kommt es zwar dem Thermometer näher; dieses fängt aber dessen unge-

achtet wieder an zu steigen, sobald das Eis den Punkt A verlassen hat.

Aus allem dem könnte man den Schluss ziehen, dass es eben sowohl erkältende, als erwärmende Strahlen gäbe; allein die Sache verhält sich nicht so, sondern nach der Erklärung, welche Prevost zuerst davon gab, folgendergestalt. Der Begriff eines strahlenden Stoffes führt nothwendig mit sich, dass ein fortwährendes Ausströmen desselben so lange statt finde, als noch etwas von ihm übrig ist, und ohne alle Rücksicht auf diejenigen Mengen desselben Stoffs, welche von andern benachbarten Körpern ausströmen können. Wenn z. B. zwei Lichter von ungleicher Helligkeit neben einander stehen, so strahlet die schwächere Flamme eben so gut, wie die stärkere, ihr Licht aus, und die Flamme eines Talglichts oder einer Weingeistlampe, die man in den Sonnenschein stellt, hört nicht auf, Licht auszustrahlen, wenn wir es auch nicht mehr bemerken. Alles dieses muss auch von warmen Körpern gelten. — Wenn zwei benachbarte Körper, A und B, gleiche Menge Wärme ausstrahlen, so behalten sie einerlei Temperatur, weil jeder von ihnen eben so viel wieder erhält, als er abgiebt. Wenn aber A mehr Wärme ausstrahlt als B, so empfängt A weniger wieder, als es fahren lässt, und wird sonach kälter; hingegen B, das mehr wieder erhält, als es ausstrahlt, wird mehr erwärmt. Da es durch Versuche dargethan ist, dass die nichtleuchtende Wärme die Eigenschaft besitzt, in Strahlen zu entweichen; so muss es auch wahr sein, dass auch kältere Körper, selbst dann, wenn sie von wärmeren umgeben sind, noch Wärme entweichen lassen, dagegen aber von ihren wärmeren Umgebungen mehr Wärmestrahlen, als sie abgeben, wieder empfangen, und dadurch erwärmt werden müssen. Wenn man daher in dem Brennpunkte A ein Stück Eis, in B aber ein Luftthermometer aufhängt, so sieht man, mit Hülfe der Figur, deutlich ein, dass die Thermometerkugel auf der, dem Spiegel zugekehrten Seite eine grössere Anzahl Wärmestrahlen abgeben muss, als sie in entgegengesetzter Richtung auf gleiche Weise von dem Eisstücke in A wieder empfängt, so dass das Thermometer bloss durch Verlust eines Theils von seiner Wärme, die ihm vom Eise nicht wieder ersetzt wird, zum Sinken gebracht werden muss.

Der ganze Versuch läuft also am Ende darauf hinaus, die Ther-

Thermometerkugel in einem Medium, das mit dem Thermometer im Anfange des Versuches gleiche Temperatur hat, so aufzustellen, dass sie weniger Strahlen wieder empfängt, als sie selbst ausströmt, und daher durch ihr eigenes Ausstrahlen unter die Temperatur der umgebenden Luft herab abgekühlt wird. Es fällt Anfängern mitunter schwer, sich diess zu versinnlichen; es wird aber leicht, wenn man die leuchtenden Strahlen wieder zu Hülfe nimmt und sich vorstellt, dass in dem Brennpunkte des einen Spiegels eine schwarze Kugel, in dem andern aber ein Stück weisses Papier befestiget worden, auf welchem der Brennpunkt einen dunklen Fleck, einen Schatten, bildet, ohne dass man sagen kann, das Dunkle werde vom Spiegel zurückgeworfen. Betrachtet man dagegen die dem Spiegel zugekehrte Seite der schwarzen Kugel, so bemerkt man, dass die Zurückwerfung der Strahlen des Tageslichts von dem in den anderen Brennpunkt gehaltenen Papiere diese Seite der Kugel sehr bedeutend erhellet.

Eine bei der Lehre von den Strahlen der Wärme sich aufdringende Frage, die sich aber zur Zeit noch nicht beantworten lässt, ist folgende: Sind die Strahlen, welche von verschieden erwärmten Körpern ausströmen, gleich warm, aber von ungleicher Dichtheit, d. h. ihrer Zahl nach verschieden? — oder können sie ungleich warm sein? Können aus einem Körper, dessen Oberfläche z. B. 100^0 Wärmestoff ausstrahlt, und dessen Strahlen von einem Brennspiegel aufgefangen und in einen engeren Raum verdichtet werden, noch mehr als 100^0 Wärme hervorgelockt werden?

Leslie hat durch höchst interessante Versuche dargethan, dass die Verschiedenheit der Oberfläche der Körper grossen Einfluss auf die Menge der Wärme hat, die sie ausstrahlen können, und folglich auch auf die Länge oder Kürze der Zeit, die sie zu ihrer Abkühlung bis zu der Temperatur der umgebenden Luft bedürfen. Polirte und ebene Flächen strahlen die wenigste, gefurchte und unebene mehr, und die mit Rus schwarz überzogenen die grösste Menge Wärme aus. Um diess zu beweisen, mache man sich einen Würfel von Eisenblech, polire die eine Seite desselben, bedecke die zweite mit einer Glasscheibe, schleife die dritte mit Schmirgel matt, oder überziehe sie mit etwas Quecksilber, und bestreiche die vierte mit Kienrus, oder räuchre sie über brennender

Birkenrinde schwarz. Diesen Würfel fülle man nun mit kochend heissem Wasser, und hänge ihn in den Brennpunkt des einen Brennspiegels, in den andern aber ein Lufthermometer. Man wendet nun zuerst die polirte Seite des Würfels gegen den Spiegel, und beobachtet das Thermometer so lange, bis es nicht mehr steigt; kehrt man dann die Glasseite nach dem Spiegel, so steigt es von Neuem; ist es zum Stillstehen gekommen, und man dreht nunmehr die matte Seite nach dem Spiegel, so fängt es sogleich wieder an höher zu steigen, und wendet man endlich die geschwärzte Seite nach dem Spiegel, so steigt das Thermometer mit grosser Schnelligkeit noch höher. Hieraus sieht man, dass der Würfel durch Ausstrahlen ungleich abgekühlt wird auf allen vier Seiten.

Das Entweichen der strahlenden Wärme trägt in den meisten Fällen mehr zur Abkühlung der Körper bei, als der Wärmeverlust, welcher durch die Erwärmung der umgebenden Luft entsteht. Leslie hing warme Körper im luftleeren Raume auf, wo sie folglich hauptsächlich durch Ausstrahlen erkalten mussten, und fand, dass sie mit polirter Oberfläche um die Hälfte langsamer, mit beruster Oberfläche hingegen nur um den dritten Theil langsamer, als in der Luft, erkalteten, so dass ein Körper im erstern Falle nur halb, im letztern aber zwei Drittel so viel Wärme fahren lässt, als er bei seinem Erkalten in der Luft verliert.

Wenn ein Körper seine Wärme durch Mittheilung an andere, in seiner Nähe befindliche Körper verliert, so findet man, dass gewisse Körper sie sehr schnell aufnehmen, aber auch eben so schnell wieder fahren lassen; andere hingegen sie zwar langsamer aufnehmen, aber auch länger zurückhalten. Die ersteren nennt man Wärmeleiter oder, im gewöhnlichen Leben kalte, die letzteren aber Nichtleiter oder warme Körper. Die besten Wärmeleiter sind die Metalle, die schlechtesten hingegen Luft, Wolle, Haare, Holz, Kohle u. a. m. Beweise von der Verschiedenheit des Leitungsvermögens erhält man, wenn man z. B. einen Theelöffel in die Lichtflamme hält, wo er bald so heiss wird, dass man ihn nicht mehr in der Hand halten kann; dagegen wird ein Stück Kohle durchaus nicht heiss, wenn es auch am andern Ende glüht und brennt. Ein silberner Henkel an einer Theekanne brennt die Hände, wenn man kochend heisses Wasser in die

Kanne giesst; dagegen kann man unter gleichen Umständen Griffe von Holz ohne alle Unbequemlichkeit handhaben. Wenn wir unsere Körper in Kleider von Metalldrath einhüllen wollten, so würden wir im Winter erfrieren, weil die Wärme unseres Körpers unausgesetzt abgeleitet werden würde, statt dass die Kleider aus schlechten Wärmeleitern, z. B. aus wollenen Zeuchen, sie zurückhalten und das Erkalten unsers Körpers durch die äussere Luft verhindern.

Durch eine Reihe von genauen Versuchen hat Despretz erwiesen, dass das relative Wärmeleitungs - Vermögen folgender Körper sich durch die beigefügten Zahlen ausdrücken lässt.

Gold	1000,0
Silber	973,0
Kupfer	898,0
Platin	381,0
Eisen	374,3
Zink	363,0
Zinn	303,9
Blei	179,6
Marmor	23,6
Porzellan	12,2
Mauerstein - Thon	11,4

In flüssigen Körpern pflanzt sich die Wärme auf doppelte Weise fort, theils durch Mittheilung von einem Theilchen zum andern, theils dadurch, dass die erwärmte Flüssigkeit sich ausdehnt, leichter wird, in die Höhe steigt, und dadurch der kälteren Platz macht, die nun auf derselben Stelle erwärmt wird. Wenn man z. B. Wasser, das man mit grob gestossenem Bernstein oder irgend einem anderen leichten Pulver gemengt hat, in ein gewöhnliches Trinkglas giesst, und den Boden des Glases mit Vorsicht über einem Lichte erwärmt, so fängt das Pulver von der Mitte des Bodens an, in die Höhe zu steigen, und fällt an den Seitenwänden des Glases wieder nieder, ungefähr wie Fig. 3. Taf. I. es zeigt, so dass ein Theil Wasser nach dem andern, wie in einem unaufhörlichen Wirbel, über den Boden wegstreicht, und hier erwärmt wird. Hält man dagegen ein heisses Stück Eisen oder etwas ähnliches über das Glas, und erwärmt so das Wasser von oben herunter, so entsteht kein solcher Kreislauf, sondern das wärmere und leichtere Wasser schwimmt immer oben auf, und

das ganze Wasser wird, vermöge seiner leitenden Kraft, nur allmählig, jedoch sehr langsam, von oben nach unten zu, erwärmt.

Wenn man ein cylindrisches Glas mit Wasser füllt, und ein Thermometer so hineinstellt, dass die Kugel desselben nach oben gekehrt ist, und etwa kaum noch eine Linie Wasser über sich hat, dann aber etwas Aether oben auf giesst und diesen anzündet, so brennt derselbe eine Linie über der Thermometerkugel fort, ohne dass das Thermometer eher, als nach einer ziemlichen Weile, zu steigen anfängt, obgleich die Oberfläche der Flüssigkeit unmittelbar vom Feuer berührt wird.

Flüssigkeiten sind daher an und für sich schlechte Wärmeleiter, und leiten nur dann gut, wenn sie von unten erwärmt werden, wo ihnen die, durch Veränderung ihres specifischen Gewichts veranlasste Bewegung zu statten kommt. Wegen dieser Eigenschaft der Flüssigkeiten muss man bei Kochgefässen darauf sehen, dass sie auf dem Boden so weit als möglich sind, damit eine möglichst grosse Oberfläche der Flüssigkeit mit der Wärme in Berührung komme; und wenn man das Kochgefäss inwendig mit dünnen Metallstreifen oder Drath durchzieht, so kann die Flüssigkeit um so schneller durchhitzt werden, weil diese Dräthe den Wärmestoff viel leichter, als die Flüssigkeit selbst, vom Boden aus in die Masse leiten.

Von der Luft wird die Wärme eben so, wie durch das Wasser oder andere Flüssigkeiten, geleitet, nämlich nur dem kleinsten Theile nach durch Mittheilung, grösstentheils aber durch Verminderung der Schwere und Emporsteigen der erwärmten Theilchen. Dadurch entstehen in der Luft eben solche Wirbel, wie sie (nach Fig. 3.) im Wasser statt finden. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn in einem eben erst ausgekehrten Zimmer, worin der Staub noch umherfliegt, die Sonnenstrahlen einen dunklen Körper treffen und erwärmen, wo man über diesem unausgesetzt einen Strom von Staub emporsteigen sieht.

Die Wärme hat die Eigenschaft, in allen Körpern, denen sie mitgetheilt wird, die Zusammenhangs-Verwandtschaft (Cohäsion) zu vermindern. Ihre erste Wirkung auf einen festen nicht krystallisirten Körper äussert sich aber dadurch, dass

sie ihn nach allen Richtungen ausdehnt, so dass z. B. eine Eisenstange, von gewisser Länge, die genau in ein dazu gemachtes Loch passt, nach der Erwärmung nicht allein länger, sondern auch zu dick für dieses Loch wird. Nach dem Erkalten zieht sie sich aber wieder bis zu ihrer anfänglichen Grösse zusammen. Füllt man eine Blase halb mit Luft, und hält sie über ein Kohlenbecken, so fängt die innere Luft an, sich durch die Wärme nach und nach auszudehnen, und spannt die Blase immer mehr und mehr aus, bis diese endlich mit einem Knalle zerspringt, wenn das Volumen der Luft so sehr vergrössert wird, dass es in der Blase nicht mehr Raum hat.

Bei flüssigen und luftförmigen Körpern ist die Ausdehnung, welche durch die Wärme entsteht, in allen Richtungen gleich; aber bei den festen Körpern ist diess nicht ohne Ausnahme. Mitscherlich hat gezeigt, dass Krystalle, durch eine Veränderung in den Wärmegraden, die Winkel verändern, woraus folgt, dass sie in einer Richtung ihr Volumen mehr verändern, als in einer andern. Hiervon machen indessen die Krystalle eine Ausnahme, die zu dem sogenannten regulären Systeme gehören, wie z. B. der Würfel, das Octaeder, das Rhomboidaldodecaeder. Dass in festen Körpern, die keine krystallinische Textur haben, die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich sein müsse, folgt daraus, dass ihre kleinsten Theilchen ohne Ordnung in allen Richtungen gegen einander gewendet liegen.

Diese Eigenschaft der Wärme, die Körper auszudehnen, dient uns zur Ausmittelung des Grades ihrer Erwärmung, und das Werkzeug, dessen wir uns dazu bedienen, wird ein Thermometer genannt. Es besteht aus einer feinen Glasröhre, welche an dem einen Ende zu einer Kugel ausgeblasen, und bis zu einer gewissen Höhe mit irgend einer Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, Alkohol, Leinöl u. s. w., angefüllt, und über welcher sodann die Röhre luftleer gemacht und zugeschmolzen wird. Man nimmt am liebsten Quecksilber für die Thermometer, weil dessen Ausdehnung mit den Wärmegraden innerhalb gewisser Grenzen in gleichförmigen Verhältnissen bleibt, was bei andern Flüssigkeiten nicht ganz der Fall ist. Alkohol braucht man dagegen theils zu solchen Thermometern, welche kleine Veränderungen der Temperatur angeben sollen, weil Alkohol von der Wärme mehr ausgedehnt wird; theils zu

solchen, womit höhere Kältegrade gemessen werden sollen, weil der Alkohol bei keinem bis jetzt hervorgebrachten Kältegrade zum Gefrieren kommt. — Wenn nun z. B. das Quecksilber in der Kugel erwärmt wird, so dehnt es sich aus und tritt in die Röhre, und muss daher, so oft das Thermometer mit einem wärmenden Körper in Berührung kommt, immer in der Röhre steigen, beim Abkühlen durch einen kälteren Körper aber darin herabsinken.

Die Thermometerröhre wird mit Graden bezeichnet, welche dadurch bestimmt werden, dass man die Kugel zuerst in schmelzenden Schnee eintaucht, und den Punkt, bis zu welchem das Quecksilber herabsinkt, mit 0^0 bemerkt, dann aber in kochendes Wasser bringt, und den Stand des Quecksilbers mit 100^0 bezeichnet. Den Raum zwischen beiden Punkten theilt man in 100 gleiche Theile, die man Grade nennt, und man kann die Röhre nach ihrer ganzen Länge graduiren, wenn man auch die Räume über 100^0 und unter 0^0 in gleich grosse Grade eintheilt. Bei dieser Graduirung muss man jedoch deshalb vorsichtig zu Werke gehen, weil der Siedepunkt des Wassers, wie ich weiter unten zeigen werde, veränderlich ist, und theils von der Höhe des Barometerstandes, theils von der Höhe der zum Sieden gebrachten Wassersäule abhängt, so dass der Siedepunkt immer höher ausfällt, wenn er entweder bei hohem Barometerstande bestimmt, oder die Thermometerkugel zu tief in die kochende Flüssigkeit eingetaucht worden ist. Deshalb muss auf der Skala eines jeden guten Thermometers der Barometerstand, bei welchem es graduirt worden ist, angegeben werden. Auch ist zu bemerken, dass, nach Gay-Lussac's Beobachtung, das Wasser in metallenen Gefässen bei einer, um $1\frac{1}{3}$ Grad niedrigeren Temperatur, als in Glasgefässen, zum Sieden kommt. Die Ursache dieser Erscheinung wird da erklärt werden, wo vom Kochen des Wassers die Rede ist *).

*) Noch ein Umstand, der dabei beobachtet werden muss, ist der, dass die Kugel nicht von gar zu dünnem Glase sein darf; und, wenn die Thermometerröhre über dem Quecksilber luftleer gemacht wird (man sehe den Artikel Thermometer im 9ten Theile), muss der Frostpunkt erst bestimmt werden, nachdem die Oeffnung der Röhre zugeschmolzen ist, weil, da die Kugel nicht vollkommen sphärisch sein kann, die Luft sie etwas zusammendrückt, wodurch der Frostpunkt von einem halben bis einen Grad und darüber erhöht wird.

Den verschiedenen Grad der Erwärmung eines Körpers nennt man seinen Wärmegrad oder seine Temperatur. Die Grade über 0 werden mit +, die unter 0 mit — bezeichnet, so dass 10^0 Wärme mit + 10^0, und 10^0 Kälte mit — 10^0 ausgedrückt werden.

Will man sehr kleine Temperatur-Veränderungen messen, so schliesst man Luft in die Kugel des Thermometers ein, zu welchem Behuf aber die Röhre ein Stück von der Kugel abgebogen werden muss; die Röhre wird dann mit einer dunklen Flüssigkeit, z. B. mit geschwärzter Schwefelsäure, oder mit einer Lösung von Extractivstoff in kaustischem Kali, so gefüllt, dass die Flüssigkeit einen geringen Theil der Kugel mit einnimmt. Wenn nun die in der Kugel eingeschlossene Luft sich ausdehnt, so steigt die dunkle Flüssigkeit in der Röhre in die Höhe und zeigt die Erwärmung an, und umgekehrt. Sobald indessen eine höhere Säule von Flüssigkeit der Ausdehnung der Luft in der Kugel entgegenwirkt, so wird das Instrument zum Messen der Temperatur unzuverlässig, und man bedient sich daher des Luftthermometers nur zu Bestimmung sehr geringer Temperatur-Veränderungen, die an andern Thermometern nicht mit hinreichender Genauigkeit beobachtet werden können, z. B. bei den oben angeführten Versuchen über die kältenden Strahlen.

Dulong und Petit haben durch eine Reihe der genauesten Versuche bewiesen, dass die Luft und luftförmige Körper die Eigenschaft besitzen, sich bei gleichem Zuschusse von Wärme, sowohl bei der niedrigsten, als bei der höchsten Temperatur, gleichförmig auszudehnen, dass daher Luft der einzige Körper ist, durch dessen Ausdehnung die relativen Wärmemengen bei ungleichen Temperaturen richtig gemessen werden können, und dass hingegen alle anderen Körper im festen oder tropfbar flüssigen Zustande sich ungleich ausdehnen, und die aus ihnen verfertigten Thermometer sämmtlich unrichtige Resultate geben müssen. Das Quecksilber kommt den luftförmigen Körpern hierin noch am nächsten, und zwischen — 36^0 und + 100^0 findet kein merklicher Unterschied zwischen einem Quecksilberthermometer und den

---

Je dicker das Glas in der Kugel ist, und je näher diese einer vollkommenen Sphäre kommt, desto weniger trifft dieser Umstand ein.

Resultaten der Ausdehnung der Luft in einem dazu gehörig eingerichteten Instrumente statt; aber über die Temperatur von + 100° hinaus geben beide ungleiche Resultate, wie folgende Tafel zeigt:

Quecksilberthermometer.	Lufthermometer.
— 36°	— 35°
0°	0°
+ 100°	+ 100°
150°	148°,70
200°	197°,05
250°	245°,05
300°	292°,70
360°	350°,00

Die Luft ist daher der einzige, zur Messung höherer Wärmegrade taugliche Körper; doch ist noch eine bequeme Art zu deren Anwendung für diesen Behuf zu erfinden.

Bei allen Messungen von Temperaturen, welche eine grosse Genauigkeit erfordern, müssen die Veränderungen mit in Rechnung gebracht werden, welche durch die von der Wärme bewirkte Ausdehnung des Glases veranlasst werden. Dulong und Petit haben gefunden, dass das Glas bei + 100° sich um $\frac{1}{38760}$ desjenigen Raumes ausdehnt, den es bei 0° einnimmt, ferner bei + 200 um $\frac{1}{36300}$, und bei + 300° um $\frac{1}{32000}$. Diese Ausdehnung des Glases veranlasst bei + 100° und 200° eine scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, welche von der Verengerung der inneren Höhlung der Glasröhre herrührt, und nach Laplace's und Lavoisier's Versuchen auf jeden Grad des 100theiligen Thermometers $\frac{1}{6459}$ vom Volumen des Quecksilbers bei 0° betragen soll, jedoch nicht immer gleich gross ist und im Durchschnitt zu $\frac{1}{6000}$ angenommen werden kann.

Bei + 300° ist die Ausdehnung des Glases bereits so bedeutend, dass alle Regelmässigkeit des Resultats verloren geht. Das Quecksilber dehnt sich nach Dulong und Petit für jeden Grad des 100theiligen Thermometers bei + 100° um $\frac{1}{5550}$, bei + 200° um $\frac{1}{5525}$, und bei + 300° um $\frac{1}{5300}$ desjenigen Raumes aus, den es bei 0° einnimmt. Bei 300 wirklichen Wärmegraden, d. h. nach dem Lufthermometer gemessen, sollte sonach ein Quecksilberthermometer, das

aus einer Masse verfertiget wäre, die mit dem Quecksilber sich gleichförmig ausdehnte, + 314°,15 zeigen; wogegen aber ein auf die gewöhnliche Weise eingerichtetes Thermometer, wegen der bedeutend geringeren Ausdehnung des Glases, nicht mehr als 307°,64 zeigt.

Wollte man sich zum Messen der Temperaturen der folgenden Körper bedienen, so würden, nach Dulong's und Petit's Versuchen, die daraus verfertigten Thermometer bei + 300° des Luftthermometers die bei jedem dieser Körper angegebene Anzahl Grade nachweisen, nämlich:

Eisen	332°,2
Silber	329°,3
Zink	328°,5
Antimon	324°,8
Glas	322°,1
Kupfer	320°,0
Platin	317°,9
Quecksilber	314°,15.

Zur Beurtheilung der Temperatur eines Körpers bedienen wir uns auch oft unseres Gefühls, was aber sehr trüglich ist, weil es von unserer eigenthümlichen Wärme abhängt, und daher, wie diese, veränderlich ist, so dass ein Körper, den wir in der Hand warm finden, uns, an das Gesicht gehalten, kalt vorkommt, weil das Gesicht wärmer als die Hand ist, denn wir nennen Körper warm, welche uns Wärme mittheilen, kalt aber diejenigen, die unserem Körper Wärme entziehen. Kälte ist daher nichts anderes als Mangel an Wärme.

Zur Ausmittelung solcher hoher Temperaturen, bei welchen das Quecksilber in's Kochen gerathen würde, bedient man sich anderer Werkzeuge, welche man Pyrometer oder Feuergradmesser nennt, und von welchen das Wedgewood'sche einige Zeit viel im Gebrauche war. Es besteht aus kleinen Cylindern von einer eigenen Art Thon, welche im Feuer schwinden, und nach deren stärkerer oder geringerer Zusammenziehung man die Höhe des Hitzegrads beurtheilt, welchem sie ausgesetzt waren. Die Ursache des Schwindens ist, dass die kleinsten Theilchen des Thons in diesen Cylindern kein Continuum ausmachen, sondern bloss mechanisch an einander geklebt sind; sobald nun der Thon

erhitzt wird, und sich mehr und mehr dem Schmelzen nähert (was jedoch in unseren gewöhnlichen Feuerstätten unmöglich ist), so backen diese Theilchen zusammen, ganz auf dieselbe Weise, wie eine Masse von Harzmehl auf einem warmen Stubenofen, der aber nicht bis zum Schmelzen des Harzes erhitzt sein darf, schwindet, wenn die einzelnen Stäubchen zusammen zu backen anfangen. Das Pyrometer ist übrigens ein höchst unzuverlässiges Werkzeug, und man muss, um nur einigermassen sichere Resultate damit zu erhalten, immer mehrere Cylinder auf einmal anwenden, und aus ihren verschiedenen Zusammenziehungen die Mittelzahl nehmen. — Man hat noch mehrere andere Pyrometer vorgeschlagen, unter welchen das von Daniel das am meisten anwendbare zu sein scheint. Dieses besteht aus einem Cylinder von Platin, der auf einem Gestelle von Graphittiegelmasse liegt, gegen welche das eine Ende stösst, während das andere durch die Verlängerung des Cylinders durch die Hitze einen Zeiger in Bewegung setzt, der durch seinen längeren Schenkel ganz deutlich selbst sehr kleine Veränderungen der Länge des Cylinders angiebt. Da man damit anfangen kann, die Verlängerung des Cylinders bei Temperaturen zu messen, in denen er mit dem Gange des Quecksilber-Thermometers verglichen werden kann, so kann dieses Pyrometer nach gewöhnlichen Thermometergraden eingetheilt werden. Eine andere Art, die man angegeben hat, um höhere Temperaturen zu messen, ist die, dass man in ein sphärisches oder cylindrisches Gefäss von Platin von einer bestimmten Capacität, das mit einer Ableitungsröhre von demselben Metalle von sehr feinem Kaliber versehen ist, Luft einsperrt, und wenn das Instrument nachher einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, man die Luft auffängt, die von der Hitze ausgetrieben worden ist, und ihr Volumen bestimmt. Man weiss nun, welches Volumen die Luft, die das erhitzte Gefäss erfüllt, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft haben musste, und kann nun, nach der bekannten Ausdehnung der Luft für jeden Grad des Thermometers (wovon gleich die Rede sein soll), mit ziemlicher Sicherheit die Temperatur berechnen. Dieses Instrument hat indessen den Uebelstand, dass jedesmal ein besonderer Versuch nothwendig wird, der, um genau zu werden, Geschicklichkeit erfordert, und der nachher berechnet

werden muss, da hingegen das von Daniel den Feuergrad mit seinen Veränderungen gleich durch blosse Ansicht giebt.

Ob die Temperatur Grenzen habe, über welche sie nicht weiter erhöht oder erniedrigt werden kann, lässt sich nicht bestimmen. Man hat schon viel über eine absolute Abwesenheit der Wärme geschrieben. Dalton, Clement und Desormes, Herapath und mehrere Andere haben versucht, aus bekannten Erfahrungen die Anzahl der Grade unter dem jetzigen Nullpunkt des Thermometers zu bestimmen, bei welcher ein solcher absoluter Nullpunkt eintreffen würde. Die Verschiedenheit der Resultate, zu denen man auf verschiedenen Wegen gelangte, zeigt aber deutlich, dass man immer von unrichtigen Voraussetzungen ausging. Clement, Desormes und Herapath haben die absolute Null zu $-266\frac{2}{3}^{0}$ der hundertgradigen Skala bestimmt. Die Thatsache, die sie dabei zum Grunde legten, ist die Erfahrung von Gay-Lussac, dass die Luft für jeden Grad des Thermometers um 0,0375 von ihrem, beim Gefrierpunkte des Wassers gemessenen, Volumen vermehrt oder vermindert wird, je nachdem die Temperatur steigt oder fällt, wodurch sie also bei $+266\frac{2}{3}^{0}$ einen doppelt so grossen Raum, als bei 0^{0}, annehmen muss, und bei $-266\frac{2}{3}^{0}$ ihr Volumen zu 0 reducirt werden würde. Da wir aber die Natur der Wärme so wenig kennen, so müssen wir die Entscheidung dieser Frage vorläufig dahingestellt sein lassen.

Sobald ein fester Körper bis zu einem gewissen Grade erwärmt wird, vermindert sich seine Zusammenhangs-Verwandtschaft (Cohäsion) dergestalt, dass seine kleinsten Theilchen beweglich werden, ihre Lage gegen einander verändern, und mit geringer mechanischer Kraft getrennt werden können. Der Körper wird dann flüssig, und dieser Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand heisst Schmelzung. Ein geschmolzener Körper hat immer eine horizontale, nach der Abrundung der Erde gebildete, und mit dieser concentrische, Oberfläche. Man pflegt einen solchen Körper tropfbar-flüssig, oder besser ein Liquidum, zu nennen, zum Unterschied von Fluidum, was auch von luftförmig flüssigen Körpern gebraucht werden kann. Nach der Verschiedenheit der Körper wird auch eine verschiedene Temperatur zur Hervorbringung dieses Zustandes erfordert, so dass manche

schon bei der gewöhnlichen mittleren Luftwärme, oder noch vor dem Glühen schmelzen, wieder andere einen noch höheren Grad von Hitze dazu erfordern, und endlich manche selbst bei den höchsten Wärmegraden, die wir hervorzubringen im Stande sind, durchaus nicht zum Schmelzen kommen. Quecksilber z. B. schmilzt schon bei — 35°, Wasser bei 0°; Wachs bei + 65°; Zinn bei + 228°; Blei bei + 312°; Kupfer bei + 2530°, und Eisen bei + 12000° u. s. w., wenn man anders diesen letzteren Angaben, die durch Pyrometerversuche ausgemittelt sind, Glauben beimessen darf.

Vermehrt man die Temperatur eines geschmolzenen Körpers noch weiter bis zu einer gewissen Höhe, so wird der Zusammenhang seiner Theilchen noch mehr geschwächt, und der Körper nimmt Luft- oder Gasgestalt an. Dadurch entsteht das Sieden, wobei kleine Blasen des gebildeten Gases durch den noch bloss geschmolzenen Theil des Körpers emporsteigen und auf der Oberfläche zerspringen. Das Sieden oder Kochen ist daher nichts anders, als die Bewegung, welche durch das Aufsteigen eines geschmolzenen Körpers in Luftgestalt hervorgebracht wird. Jeder flüssige Körper, welcher Gasgestalt annehmen kann, siedet, wenn er nicht eingesperrt ist, in freier Luft und bei gewöhnlichem Luftdrucke bei einer bestimmten Temperatur, z. B. Aether siedet bei + 36°, Alkohol bei + 78°, Wasser bei + 100°, Schwefelsäure bei + 326°, Quecksilber bei + 356¼° u. s. f., und diese Flüssigkeiten können dann nicht über diesen Wärmegrad hinaus erhitzt werden, sondern alle Wärme, die ihnen weiter zugeführt wird, verbindet sich mit einem Theile der Masse, und ertheilt ihr Gasgestalt.

Die Temperatur, bei welcher ein Körper in der Atmosphäre siedet, ist, nach Verschiedenheit des Druckes der letztern, d. h. nach dem verschiedenen Stande des Barometers, veränderlich; eben so bringt, unter übrigens gleichen Umständen, die Höhe der siedenden Flüssigkeit Veränderungen darin hervor. Die Ursache davon ist sehr einfach. Wenn eine Flüssigkeit siedet, so bilden sich am Boden des Gefässes kleine Blasen, welche sowohl die darüberstehende Flüssigkeit, als auch die darauf drückende Luft emporheben müssen, weil beide durch ihre Schwere gemeinschaftlich dahin streben, die Blasen zusammen zu drücken, d. h. im tropfbar flüssigen

Zustande zu erhalten. Daher muss, bei Vermehrung des Drukkes der Atmosphäre oder bei Erhöhung der Säule der Flüssigkeit und des daraus folgenden stärkeren Druckes derselben, auch die Kraft, welche diese Blasen bildet, d. h. die Temperatur, erhöht werden.

Im luftleeren Raume sieden daher die Flüssigkeiten bei bedeutend niedrigeren Temperaturen, als in freier Luft. Das Wasser kann darin bei allen Temperaturen über 0° zum Kochen gebracht werden, wenn man nur solche Vorrichtung trifft, dass dessen untere Schicht um einige Grade wärmer, als die Oberfläche erhalten wird; ist aber dessen Temperatur auf der Oberfläche am höchsten, oder durch die ganze Masse gleichförmig, so steigt das Wasser von seiner Oberfläche in Gasgestalt auf, weil dann kein Umstand vorhanden ist, welcher die Gasbildung im Innern der Masse veranlasste, daher dieselbe nun ohne alles Hinderniss auf der Oberfläche vor sich geht. Man kann sich hiervon durch einen recht artigen und leichten Versuch überzeugen. Man füllt nämlich eine Florentinerflasche (eine von den eirunden Flaschen, in welchen das Tafelöl aus Italien versandt wird) zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser, und pfropft sie mit einem guten Kork fest zu, in welchen vorher eine Glasröhre eingepasst worden, deren aus der Flasche hervorragender Theil zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Man bringt nun das Wasser zum Sieden, schmelzt, nach einviertelstündigem Kochen, und ohne dasselbe zu unterbrechen, die feine Spitze der Röhre wieder zu, und nimmt die Flasche augenblicklich vom Feuer. Beim Sieden ist nun alle Luft durch die Wasserdämpfe ausgetrieben worden; diese letztern aber verdichten sich wieder beim Abkühlen der Flasche, und lassen einen luftleeren Raum über dem Wasser zurück. Wenn man daher die Flasche oberhalb der Flüssigkeit mit einem kalten Körper schnell abkühlt, und damit eine noch grössere Menge Wasserdämpfe verdichtet, so wird der obere Raum noch mehr luftleer, und das Wasser fängt in der Flasche von Neuem an zu kochen. Senkt man die ganze Flasche bis beinahe an den Hals in kaltes Wasser (in einen Glasbecher), so geräth die ganze Wassermasse in der Flasche in ein heftiges Kochen, weil die Wasserdämpfe im oberen Theile derselben durch das sie umgebende kalte Wasser unaufhörlich verdichtet werden, und dieses Kochen dauert so lange fort, bis das Wasser zu einem

gewissen Grade abgekühlt ist, was gewöhnlich gegen eine Viertelstunde dauert.

Gay-Lussac hat die Bemerkung gemacht, dass flüssige Körper leichter in Gas verwandelt werden, wenn sie mit eckigen, rauhen und unebenen Oberflächen in Berührung stehen, als wenn sie von völlig glatten und ebenen Flächen berührt werden. Ich habe schon oben seiner Beobachtung erwähnt, dass Wasser in Metallgefässen bei $1\frac{1}{3}$ Grad niedriger Temperatur, als in Glasgefässen kocht, weil die Oberfläche des Metalls, selbst wenn sie polirt ist, immer noch Unebenheiten behält, die sich an der durch Schmelzung gebildeten Oberfläche des Glases nicht finden. Erhitzt man Wasser in einem Glasgefässe bis zu einem Punkte, wo es eben zu kochen anfangen soll, und wirft dann Eisenfeilspäne, gepulvertes Glas, oder irgend einen andern Körper in Pulvergestalt hinein, so geräth es augenblicklich in heftiges Kochen, so dass es oft überläuft, ungeachtet es durch das zugesetzte Pulver abgekühlt wird, und fährt dann auch fort, bei derselben Temperatur, wie im Metallgefässe, zu kochen. Der Wärmestoff scheint daher von unebenen Oberflächen leichter, als von ebenen, mitgetheilt zu werden, so wie wir weiter unten bei der Elektricität ein gleiches Verhalten werden kennen lernen. Inzwischen kann diess nicht die einzige Ursache jener Erscheinung sein, weil, wenn man in eine Flüssigkeit, in welcher ein Gas aufgelöst und dem Entweichen nahe ist, ein Pulver von gleicher Temperatur mit der Flüssigkeit selbst bringt, ein Theil des Gases von der Oberfläche der Pulverkörnchen aus entwickelt wird.

Das Sieden ist inzwischen nicht die einzige Weise, die Körper in Luftgestalt zu versetzen. Die meisten flüchtigen Körper lassen schon bei der gewöhnlichen Lufttemperatur einen sehr kleinen Theil ihrer Masse fahren, der in Luftgestalt entweicht, und dessen Menge bei erhöhter Temperatur sich vermehrt. Die Körper verlieren dabei unaufhörlich am Umfange, und wenn diess mit Flüssigkeiten der Fall ist, so sagt man, sie trocknen ein. Ihr allmähliges Aufsteigen in Luftgestalt nennt man Verdunstung. Sie geht am leichtesten im luftleeren Raume, in der Luft aber um so langsamer vor sich, je schwerer diese ist, am langsamsten aber in sol-

cher Luft, die mit dem verdunsteten Körper schon stark angefüllt ist.

Um zu zeigen, wie leicht die Verdunstung in einem Raume vor sich gehe, welcher dem Drucke der Luft nicht ausgesetzt ist, hat man ein eigenes Werkzeug erfunden (Taf. I. Fig. 4.). Man bläst an beiden Enden einer Glasröhre Kugeln an, wovon die eine nach aussen zugeblasen, die andere aber in eine feine Spitze ausgezogen wird. Diese Röhre füllt man durch die feine Spitze zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser, und zwar dergestalt, dass man die Kugeln erwärmt, die Luft dadurch austreibt, und sodann die Spitze in's Wasser steckt, welches nun beim Zusammenziehen der Luft während des Abkühlens in die Röhre eindringt. Hierauf stellt man die Röhre in einer etwas geneigten Richtung mit der Spitze nach oben, bringt unter die untere Kugel eine Spirituslampe, und lässt das Wasser ungefähr eine halbe Stunde lang, oder so lange kochen, bis dass die atmosphärische Luft ausgetrieben ist; das Kochen muss sehr gleichförmig unterhalten und aller Luftzug vermieden werden, weil beim Unterbrechen des Kochens sehr leicht wieder Luft durch die Spitze eingezogen wird. Ist das Wasser durch Kochen so weit vermindert, so schmelzt man die Spitze zu, während man die Spirituslampe unter der siedenden Kugel immer tiefer senkt und endlich ganz wegnimmt, sobald die Spitze zugeblasen ist. Diese wird sodann so nahe wie möglich am Umkreise der Kugel abgeschmolzen. Hält man nun (wie Fig. 4. zeigt) die Röhre in schiefer Richtung, so dass in der untern Kugel, die man in die Hand nimmt, noch ein kleiner luftleerer Raum bleibt, so fängt die Oberfläche des eingeschlossenen Wassers durch die Wärme der Hand an zu verdunsten, und es steigt aus der Kugel eine Blase von Wassergas nach der andern in das Rohr. Ist die Vorrichtung gut gemacht und gehörig luftleer, so verdichtet sich jede Luftblase, ehe sie noch die Oberfläche des Wassers im Rohre erreicht, mit einem kleinen Knall, indem das Wasser beim Verschwinden der Blase zusammenschlägt. Man hat dieses Werkzeug deshalb einen Pulshammer genannt, weil ein schnellerer Puls gewöhnlich eine grössere Wärme der Hand, diese aber ein schnelleres Aufsteigen der Luftblasen in der Glasröhre verursacht. Lässt man keinen luftleeren Raum in der Kugel, so erfolgt diese Erscheinung nicht, weil dann keine verduns-

tende Oberfläche gebildet wird und die Wärme der Hand nicht hinreicht, um das Wasser zum Kochen zu bringen.

Diess Alles bezieht sich bloss auf die Verdunstung im luftleeren Raume; sie findet aber auch in der Luft und in andern luftförmigen Körpern statt, und ich werde daher bei der Lehre von der Verdunstung des Wassers in der Luft zugleich von der Verdunstung flüchtiger Körper im Allgemeinen handeln, und die bisher entdeckten Gesetze für diese anführen, die allen verdunstenden Körpern gemeinschaftlich zu sein scheinen.

Einen in Luftgestalt verwandelten Körper nennt man ein Gas, zum Unterschied von Luft, worunter man eigentlich dasjenige Gasgemenge versteht, was unsere Erdatmosphäre ausmacht. Ein Gas ist, wie ein Liquidum, ein flüssiger Körper; allein seine kleinsten Theilchen breiten sich nach allen Richtungen aus, und nehmen daher in unseren Gefässen keine horizontale Oberfläche an.

Bei allen diesen Veränderungen, welche die Wärme in der Aggregatform der Körper hervorbringt, verbinden sich diese mit einem Theile der Wärme, die alsdann einen wesentlichen Bestandtheil der flüssigen Körper ausmacht, ohne welchen sie nicht flüssig sein könnten, und welcher sich nun weder durch das Thermometer, noch auch unserem Gefühle mehr offenbaret. Diese Wärme nennt man gebundene (latente) Wärme, zum Unterschiede von derjenigen, welche die Körper ohne Veränderung ihrer Aggregatform aufnehmen und fahren lassen können, und welche immer auf unser Gefühl und auf das Thermometer wirkt, und deshalb freie Wärme genannt wird.

Zur Erläuterung dieses Gegenstandes diene folgendes Beispiel: Man stelle zwei Schalen, wovon die eine ein Pfund eiskaltes Wasser, die andere aber eben so viel schmelzenden Schnee enthält, nicht weit von einander auf einen geheizten Stubenofen. Nach einer Weile wird man finden, dass die Schale mit Wasser schon wärmer als vorher ist, und endlich lauwarm wird, dagegen aber die andere Schale, worin der Schnee im Schmelzen ist, noch eben so kalt ist, als vorher, ungeachtet sie eine gleiche Menge Wärme erhalten hat. Diess rührt daher, dass alle Wärme, welche der Schnee empfängt, sich mit ihm zu flüssigem Wasser vereinigt, also

gebun-

gebunden wird, und daher weder auf das Thermometer, noch auf unser Gefühl mehr wirken kann. Ist aber aller Schnee geschmolzen, und wird daher keine Wärme mehr gebunden, so fängt auch diese Schale an, sich zu erwärmen, oder freie Wärme zu erhalten.

Wenn Wasser, nicht durch Erkältung, sondern durch Einwirkung irgend einer andern Kraft, feste Gestalt annimmt, so entwickelt sich seine gebundene Wärme auf einmal, wird frei und erzeugt eine starke Hitze. Wenn man z. B. gewisse Salzauflösungen in der Wärme bis zu einem gewissen Grade stark abdampft, und dann abkühlen lässt, so bleibt die Flüssigkeit bei völliger Ruhe klar und unverändert; rührt man sie aber um, so erstarrt die Salzmasse auf einmal, und wird durch die gebundene Wärme, durch welche sie flüssig erhalten wurde, die aber im Augenblicke des Erstarrens wieder frei wird, erwärmt. Eben so wird Wasser, das man bei vollkommener Ruhe einer Kälte von — 3° bis — 5° aussetzt, bis zu — 3° und — 5° abgekühlt, ohne zu gefrieren; schüttelt man es aber dann schnell um, so gefriert es sogleich, und ein hineingesetztes Thermometer steigt von dem Kältegrade, den das Wasser hatte, bis 0, weil nunmehr die gebundene Wärme des Wassers augenblicklich frei wird.

Wenn ein Körper aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht, so vereinigt er sich mit einer noch weit grösseren Menge Wärme, die, so lange der Körper seine Gasgestalt behält, vom Thermometer nicht angegeben wird. Daher kann eine Flüssigkeit nicht über ihren Siedepunkt hinaus erhitzt werden, weil alle Wärme, die sie nachher noch erhält, gebunden und vom aufsteigenden Gase fortgeführt wird. Dabei ist der Umstand noch zu bemerken, dass viele Körper, welche Gasgestalt angenommen haben, weder durch Erkalten, noch durch Zusammendrücken, noch durch beides zusammen, wieder zur flüssigen oder festen Gestalt gebracht oder von ihrer Wärme wieder getrennt werden können. Solche Körper nennt man beständige oder permanente Gase; Beispiele davon liefern das Sauerstoffgas, Stickgas, Wasserstoffgas u. m. a. Durch Verbindung mit andern Körpern können sie eben so, wie sich das Wasser mit gebranntem Kalk vereiniget, zur festen oder flüssigen Gestalt übergehen, wobei sich ihre Wärme ausscheidet, frei und fühlbar wird. Jedes

Gas hat daher zwei Hauptbestandtheile, Wärme und einen wägbaren Stoff, von welchem es seinen Namen erhält.

Die Gase, welche durch Zusammendrückung oder Abkühlung in den festen oder tropfbar-flüssigen Zustand versetzt werden können, theilen wir, hinsichtlich der Leichtigkeit, womit diess geschieht, in zwei Klassen ein. *a*) Coërcible Gase, welche bei dem gewöhnlichen Druck und gewöhnlicher Temperatur der Luft ihre Gasform behalten, aber die bei einem Drucke, der wenigstens drei Atmosphären entsprechen muss, oder bei einer Abkühlung, die dem Gefrierpunkte des Quecksilbers sich nähert, oder noch unter demselben ist, sich verdichten lassen. Wir haben diese Gasarten lange für permanente angesehen, bis Faraday neuerlich gezeigt hat, dass sie durch einen erhöhten Druck tropfbar-flüssig werden können. So z. B. hat er Chlorwassertoffgas, Chlorgas und Chloroxydgas, beide Oxyde des Stickstoffes, kohlensaures Gas, Schwefelwasserstoffgas, Ammoniakgas und Cyangas in tropfbar-flüssigem Zustand dargestellt, wenn sie einem erhöhten Druck ausgesetzt wurden, der für ungleiche Gase ungleich ist, z. B. für Cyangas kaum vier Atmosphären, für kohlensaures Gas einige dreissig, und für Stickstoffoxydul, bei + 7°, funfzig Atmosphären. Bussy hat nachher gezeigt, dass durch ungewöhnlich hohe Kälte-Grade zum Theil dieselben Resultate erhalten werden, die Faraday bekommen hat. Ich werde bei jedem einzelnen dieser Körper mittheilen, was man in dieser Hinsicht ausgemittelt hat. *b*) Unbeständige Gase, die durch Kochen von Körpern, welche bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Druck der Luft fest oder tropfbar-flüssig sind, wie z. B. Aether, Alkohol, Wasser, Schwefel, verschiedene Metalle u. s. w., gebildet werden. So lange man diese Körper in einer Temperatur erhält, die ihren Siedepunkt übersteigt, so behalten sie Durchsichtigkeit, Elasticität und alle Eigenschaften eines Gases; sobald sie aber einen kalten Körper berühren, theilen sie diesem ihre gebundene Wärme mit, erwärmen denselben, und das Gas sammelt sich nun um ihn in flüssigen Tropfen, oder schiesst in fester Gestalt an ihn an.

Kommt ein solches Gas an die freie Luft, so wird ihm seine Wärme von dieser entzogen, und in jedem Punkte derselben ein kleiner Theil davon abgesetzt, so dass die Luft

davon undurchsichtig wird und gleichsam eine Art Nebel bildet. In diesem Zustande ist es aber nicht mehr Gas, sondern bildet bloss feste oder flüssige, in der Luft schwimmende Theilchen, die sich noch nicht haben ansammeln können, und erhält dann den Namen Dampf oder Dunst. Wenn man z. B. in einem Glasgefässe, welches zu einer feinen Röhre ausgezogen ist, Wasser zum Sieden bringt, so findet man das Wassergas im Gefässe oberhalb der Flüssigkeit völlig durchsichtig; sobald es aber aus der Röhre hervortritt, wird es augenblicklich trübe, und bildet eine mehr oder weniger dicke Wolke, welche daher entsteht, dass das Wassergas, welches innerhalb des Gefässes genug Wärme gebunden hatte, um seine Luftgestalt und Durchsichtigkeit zu behalten, in der Luft abgekühlt und in unendlich kleinen Tropfen, oder richtiger, in kleinen Bläschen niedergeschlagen wird, welche jene Wolke bilden.

Unter dem Namen Dämpfe verstehen Manche diejenigen Gase, welche durch Kochen gebildet werden, sowohl in ihrem vollkommen gasförmigen, als im schon gefällten, oder eigentlich dunstförmigen Zustande; diess ist jedoch unrichtig. Es liegt in der Natur der unbeständigen Gasarten, dass sie weit leichter als die coërciblen bei der zu ihrem Gaszustande erforderlichen Temperatur zu flüssigen oder festen Körpern zusammengedrückt werden können; daher kommt es auch, dass der Kochpunkt, wobei sie gebildet werden, bei einem erhöhten Drucke in demselben Verhältniss höher wird. Wenn die beständigen oder coërciblen Gasarten einem erhöhten Druck ausgesetzt werden, der indessen nicht hinlänglich ist, um die coërciblen zu verdichten, so vermindert sich ihr Volumen, aber ihre Spannkraft, d. h. der Druck, den sie auf die Wände des sie umschliessenden Gefässes ausüben, wird in demselben Verhältniss vermehrt, als der Druck zunimmt. Diess gilt jedoch nicht für sehr hohe Grade von Druck. Oersted hatte schon gefunden, dass coërcible Gasarten durch einen Druck, der nahe demjenigen liegt, wodurch sie condensirt werden, eine grössere Volumen-Verminderung erleiden, als diesem Druck proportional ist; Despretz hat diess ausser allen Zweifel gesetzt, indem er zeigte, dass sogar Wasserstoffgas, welches nicht condensirbar ist, bei einem Drucke von 15 bis 20 Atmosphären mehr an Condensation zunimmt, als dem Drucke pro-

portional ist. Die unbeständigen Gase werden auf diese Weise durch verstärkten Druck nicht allein stärker zusammengedrückt, sondern ein Theil davon wird sogleich in tropfbar-flüssiger Gestalt abgesetzt. In scheinbarem Gegensatz hiermit hat Cagniard de la Tour gezeigt, dass flüchtige Flüssigkeiten in einem gesperrten Raume durch eine erhöhte Temperatur in Gasform verwandelt und in einen Raum geschlossen werden können, der einige wenige Multipla von dem des flüssigen Körpers ausmacht; und dabei fand man zugleich, dass das Gas einen beträchtlich geringeren Druck auf die Wände des Gefässes ausübt, als aus der Berechnung von dem Raume, den es einnimmt, verglichen mit dem, den es bei derselben Temperatur einnehmen sollte, folgen musste. Cagniard de la Tour schloss Aether, Alkohol, Naphta, Terpenthinöl und Wasser in kleine Röhren von Glas ein, die von jeder Flüssigkeit bis zur Hälfte gefüllt wurden, worauf das offene Ende der Röhre, ohne dass die Luft vorher durch Kochen ausgejagt war, zugeschmolzen wurde. Als die Röhre nachher mit Behutsamkeit erhitzt wurde, verwandelte sich die eingeschlossene Flüssigkeit in Gas. Der Aether nahm bei + 160° Gasform in einem Raum an, der kaum zweimal das Volumen des Aethers einnahm, und übte dabei einen Druck von 37 bis 38 Atmosphären aus; Alkohol nahm bei + 207° in einem Raume Gasform an, der ungefähr dreimal das Volumen des flüssigen Alkohols betrug, und übte dabei einen Druck von ungefähr 119 Atmosphären aus. Wasser zersprengte gewöhnlich das Glas, weil es die Masse desselben aufzulösen anfing, aber durch einen Zusatz von etwas kohlensaurem Natron glückte es, diese schädliche Wirkung zu verhindern, und bei der Schmelzhitze des Zinkes erhielt sich das Wasser in Gasform eingeschlossen in einem Raume, viermal grösser, als das Volumen des flüssigen Wassers.

Wenn wir uns Rechenschaft zu geben suchen von dem Vermögen der Wärme, das Volumen der Körper zu ändern, so gewinnen wir eine leichtere Vorstellung, wenn wir annehmen, dass die Körper aus unendlich kleinen Theilchen bestehen, die von Wärme umgeben seien, so dass sie sich nicht einander berühren. Wird die Menge der Wärme, die in einen Körper eindringt, vermehrt, so wird auch der Abstand zwischen den kleinsten Theilchen vermehrt, und das Volumen

des Körpers wird grösser. Die Beschaffenheit des Aggregatzustandes, in welchem ein Körper sich befindet, beruht nach de Laplace auf dem gegenseitigen Verhalten dreier Kräfte. Diese Kräfte sind: *a*) Die Attraction eines jeden der kleinsten Theile zu den übrigen kleinsten Theilen, welche ihn umgeben, wodurch sie sich einander so viel wie möglich zu nähern streben. *b*) Die Attraction eines jeden der kleinsten Theile zu der Wärme, welche die andern nahe liegenden Theile umgiebt. *c*) Die Repulsion zwischen der Wärme, die jedes kleinste Theilchen umgiebt, welche Kraft die kleinsten Theile des Körpers zu trennen strebt. Wenn die erste von diesen Kräften überwiegend ist, so ist der Körper fest; wenn die Menge der Wärme vermehrt wird, so wird bald die zweite Kraft herrschend, die kleinsten Theile bewegen sich dann mit Leichtigkeit, und der Körper ist flüssig. Die kleinsten Theile werden indessen noch durch die Attraction zu der nahe liegenden Wärme innerhalb desselben Raumes, den der Körper vorher einnahm, zusammengehalten, ausser an der Oberfläche, wo die Wärme ihn trennt, d. h. die Verdunstung verursacht, bis dass irgend ein Druck die Trennung hindert. Wenn die Menge der Wärme so vermehrt wird, dass ihre gegenseitige Repulsionskraft die Attraction der kleinsten Theile zu einander überwindet, so verbreiten sie sich nach allen Richtungen, so lange sie kein Hinderniss finden, und der Körper nimmt Gasform an. Dass in dem Gaszustand, in welchen Cagniard de la Tour einige flüchtige Flüssigkeiten gebracht hat, der Druck nicht dem entspricht, den er nach der Berechnung haben müsste, scheint davon herzurühren, dass, wenn die kleinsten Theile nicht Gelegenheit bekommen, sich weit zu trennen, die beiden ersten Kräfte noch wirken, und dadurch die Spannkraft des Gases hindern, welche sich erst mit ihrer ganzen Stärke einstellt, wenn die kleinsten Theile so weit von einander getrennt sind, dass der Einfluss dieser Kräfte aufhört.

Indessen nicht allein zwischen den gleichartigen Theilchen eines Körpers erregt die Wärme Repulsion, auf welcher Eigenschaft die Ausdehnung der Körper und die durch die Wärme veränderten Aggregationsformen beruhen. Auch zwischen ungleichartigen Körpern, die in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit einander befindlich sind, erregt die

Wärme eine Repulsion, die sich in vielen Fällen wahrnehmen lässt. — Man glaubt bemerkt zu haben, dass schon geringe Temperatur-Erhöhungen eine Entfernung zwischen leichten und leichtbeweglichen Körpern von einander verursachen, inzwischen könnte diess auch von einem Luftstrom abgeleitet werden, welcher, selbst unter dem Recipienten der Luftpumpe, so verdünnt er auch darin sei, die Erscheinung verursachen könnte. Es giebt aber andere Ursachen, welche keinen solchen Einwurf gestatten. Lässt man z. B. einen Platintiegel über einer Argand'schen Spirituslampe weissglühend werden und lässt einen Tropfen Wasser hineinfallen, so breitet sich dasselbe nicht wie gewöhnlich über das Metall aus, sondern behält seine sphärische, oder bei einem grösseren Tropfen, seine sphäroidische Form; statt in's Kochen zu gerathen, kommt das Wasser in eine rotirende Bewegung, und bis es sich verflüchtigt hat, dauert viel länger, als wenn das Metall nur einige Grade über + 100° erhitzt ist, wo sich der Tropfen darüber ausbreiten kann. Dabei erhält sich, auffallender Weise, die Temperatur des Tropfens bedeutend unter + 100°. Bedeckt man den Tiegel mit einem Deckel, und lässt nur eine kleine Oeffnung dazwischen offen, so sieht man, wenn auch der Deckel glühend geworden ist, nichts weiter, als dass der Tropfen in dem überall glühenden Raume selbst glüht, und von dem glühenden Metall berührt wird. Lässt man aber den Tropfen in die Hand fallen, so fühlt man, dass er nicht einmal kochendheiss ist. Diese Erscheinung ist so zu erklären, dass zwischen dem glühenden Metall und dem Wassertropfen eine starke Repulsion statt findet, und das Wasser den Wirkungen der Anziehungskraft zwischen seinen kleinsten Theilchen und denen der Schwerkraft folgt, woraus die sphäroidische Gestalt eines grösseren Tropfens hervorgeht. Es kocht nicht, weil es nicht unmittelbar das Metall berührt, von welchem es in Folge der gegenseitigen Abstossung abgehalten wird; allein es rotirt, weil da, wo der Tropfen dem Metalle am nächsten ist, Dampf gebildet werden muss. Die Langsamkeit der Verdunstung hängt gänzlich davon ab, dass der Tropfen die kleinste mögliche Oberfläche darbietet. Der Umfang der Kugel vermindert sich beständig, bis sie endlich ganz verschwindet. Lässt man den Tiegel erkalten, während der Tropfen noch vorhanden ist, so breitet sich derselbe, beim Eintritt einer noch

nicht bestimmten, unbedeutend über + 100° liegenden Temperatur, über das Metall aus, verwandelt sich gänzlich in Oberfläche, und kocht mit zischendem Geräusch in einem Augenblick weg. Gegen eine Repulsion, als Ursache dieses Verhaltens eines Wassertropfens, hat man eingewendet, dass dasselbe durch blosse Aufhörung der Anziehung zwischen dem Wasser und dem Metall statt finden müsse; allein abgesehen von den von Perkins angeführten Versuchen mit in einem Metallcylinder stark erhitztem Wasser, dessen Dampf in Folge der Repulsionskraft verhindert wurde, aus einem in den Cylinder gebohrten Loche von $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser herauszudringen, — Versuche, deren vollkommene Richtigkeit noch fernerer Bestätigung bedarf, — giebt es noch andere eben so einfache und leicht ausführbare, als beweisende Versuche. Zum Beispiel, schmilzt man an das Ende eines Platindraths eine kleine Menge Borax oder saures phosphorsaures Natron und erhitzt dieses Ende mittelst des Löthrohres so stark wie möglich, so entfernt sich der geschmolzene Tropfen von dem am stärksten erhitzten Punkte um so weiter, je stärker die Hitze ist; was nicht allein statt findet, wenn man den Drath horizontal, sondern auch, wenn man ihn so geneigt hält, dass der Tropfen aufwärts zu steigen genöthigt wird. Hier muss also eine Kraft wirkend sein, welche die Schwerkraft überwindet, und sie ist in der gegenseitigen Abstossung des Tropfens und des erhitzten Metalls begründet.

Verschiedenartige Körper können bei gleichen Wärmegraden dennoch verschiedene Mengen Wärme enthalten, oder mit andern Worten: von zwei gleich kalten Körpern, die bis zu gleichem Grade erwärmt werden sollen, kann der eine mehr Wärme hierzu erfordern, als der andere. Diese ungleiche Menge Wärme, welche die Körper bei gleicher Temperatur enthalten, heisst ihre eigenthümliche (specifische) Wärme. Von einem Körper, welcher eine grössere eigenthümliche Wärme, als ein anderer, besitzt, sagt man, er habe eine grössere Capacität für Wärme; diese Eigenschaft steht aber mit der Dichtigkeit der Körper in keinem Zusammenhange, da oft ein dichter Körper eine grössere eigenthümliche Wärme besitzt, als ein minder dichter, und umgekehrt.

Wenn man gleiche Theile eiskaltes und siedendheisses Wasser mit einander mengt, so nimmt das Gemenge nachher

eine Wärme von 50° an, weil das warme und kalte Wasser einerlei Wärme - Capacität besitzen. Mengt man hingegen eiskaltes Wasser mit einer gleichen Gewichtsmenge bis zu + 100° erwärmten Quecksilbers, so nimmt das Gemenge nur eine Temperatur von + 3° an, und folglich braucht das Quecksilber, um bis zu + 97° erwärmt zu werden, nicht mehr Wärme, als das Wasser zu seiner Erwärmung bis zu + 3° bedarf. Mengt man gleiche Gewichtstheile + 100° warmes Wasser und 0° kaltes Quecksilber zusammen, so wird aus demselben Grunde das Gemenge eine Temperatur von + 97° zeigen, weil das Wasser nur 3° herzugeben braucht, um das Quecksilber bis auf 97° zu erwärmen. Das Wasser enthält demnach bei gleichem Wärmegrade ziemlich 33mal soviel Wärme, als das Quecksilber. Zur Vergleichung der eigenthümlichen Wärme fester und flüssiger Körper bedient man sich gewöhnlich, wie bei Bestimmung des eigenthümlichen Gewichts, des Wassers zum Massstabe, dessen eigenthümliche Wärme = 1,000 angenommen wird. Die eigenthümliche Wärme des Quecksilbers beträgt hiernach 0,033. Bei Bestimmung der eigenthümlichen Wärme der Gasarten hingegen nimmt man die eigenthümliche Wärme der Luft als Einheit an, und setzt sie = 1,000.

Da sich indessen nicht alle Stoffe auf die angegebene Weise mengen lassen, und überhaupt während des Mengens viel Wärme von der Luft und den übrigen Umgebungen fortgeführt wird, so hat man zum Messen der eigenthümlichen Wärme der Körper ein eigenes Instrument erfunden, welches den Namen Calorimeter erhalten hat. Es besteht in der Hauptsache aus einer Eiskugel, in welche die Körper, deren specifische Wärme zu untersuchen ist, hineingelegt werden. Die Eiskugel wird auswendig noch mit einer sie nicht berührenden Lage von Eis umgeben, so dass sie fortdauernd auf 0 erhalten wird und durch die Temperatur der umgebenden Luft nicht geschmolzen werden kann. Wenn man nun einen Körper von bestimmtem Gewichte, und der bis zu einem gewissen Grade über 0 erwärmt ist, in die Eiskugel auf ein darin angebrachtes Gestelle legt, so muss derselbe bei seiner Abkühlung bis zum Gefrierpunkte eine gewisse Menge Eis schmelzen, die mit der Menge seiner eigenthümlichen Wärme im Verhältnisse steht. Die Calorimeter sind daher so eingerichtet,

dass man das geschmolzene Wasser auffangen und wägen kann; die eigenthümliche Wärme der Körper verhält sich wie das Gewicht des Eises, welches sie bei ihrem Erkalten geschmolzen haben. Wenn man z. B. in die Eiskugel des Calorimeters 2 Loth Wasser von + 40° Wärme stellt, so schmilzt dasselbe z. B. 1 Loth Eis; stellt man hingegen 2 Loth Quecksilber von gleicher Temperatur hinein, so schmelzen diese nur $\frac{33}{1000}$ Loth des Eises. Da auf dieselbe Weise 2 Loth Eisen von + 40° nur $\frac{110}{1000}$ Loth Eis, oder etwas darüber, schmelzen, so muss dessen eigenthümliche Wärme 0,110 sein, u. s. w.

Das Thermometer bestimmt daher den Wärmegrad eines Körpers, das Calorimeter hingegen seine Wärmemenge bei einem gegebenen Wärmegrade.

Dulong und Petit haben sich eines andern Verfahrens zum Messen der eigenthümlichen Wärme der Körper bedient, welches sich auf den Umstand gründet, dass die Körper desto langsamer in einem gegebenen Medium und unter übrigens gleichen Bedingungen erkalten, je grösser ihre eigenthümliche Wärme ist. Ihre Methode geht also darauf hinaus, den Zeitraum zu bestimmen, in welchem verschiedene Körper, von einer gewissen gegebenen Temperatur an, und unter übrigens gleichen Umständen, erkalten. Zu diesem Behuf bedienen sie sich eines kleinen cylindrischen Gefässes von dünnem Silberbleche, welches äusserlich blank ist, und in dessen Axe ein Thermometer eingesetzt wird, dessen Röhre durch ein dazu bestimmtes Loch im Deckel des Gefässes geht. Der Körper, dessen eigenthümliche Wärme untersucht werden soll, wird gepulvert und so in den Cylinder eingefüllt, dass die Thermometerkugel mitten in die Masse desselben zu stehen kommt. Dadurch wird gewonnen, dass die Oberfläche immer gleich gross und stets gleichförmig ausstrahlend bleibt. Hierauf wird der Cylinder erhitzt und unter einen Recipienten gebracht, welcher luftleer gepumpt werden kann. Sobald der Cylinder so weit erkaltet ist, dass das in seinem Innern befindliche Thermometer noch eine um 10° höhere Temperatur zeigt, als der Raum, worin der Versuch geschieht, bemerkt man diesen Grad und bemerkt die Zeit, welche der Cylinder bedarf, um zu einer Temperatur, welche die ihn umgebende Luft um 50° übersteigt, zu erkalten. Dadurch, dass der

Cylinder im luftleeren Raume erkaltet und seine Aussenseite wegen ihrer polirten Oberfläche wenig Wärme ausstrahlt, wird die Zeit, in welcher er erkaltet, verlängert, und die Resultate werden zuverlässiger; um aber die eigenthümlichen Wärmegrade daraus zu berechnen, ist eine Rechnung nothwendig, deren Auseinandersetzung ausser den Grenzen eines chemischen Lehrbuchs liegt.

Dulong und Petit haben gefunden, dass die eigenthümliche Wärme mit der Temperatur zunimmt. So beträgt z. B. die des Eisens, nach den aus ihren Versuchen abgeleiteten Mittelzahlen, zwischen 0° und 100° = 0,1098; zwischen 0° und 200° = 0,1150; zwischen 0° und 300° = 0,1218; und endlich zwischen 0° und 350° = 0,1255. Folgende Tafel zeigt die Unterschiede zwischen der eigenthümlichen Wärme der folgenden Körper nach der Mittelzahl zwischen 0° und 100°, und 0° und 300°.

	Eigenthümliche Wärme nach einer Mittelzahl	
	zwischen 0° u. 100°	zwischen 0° u. 300°.
Quecksilber	0,0330	0,0350
Zink	0,0927	0,1015
Antimon	0,0507	0,0549
Silber	0,0557	0,0611
Kupfer	0,0949	0,1013
Platin	0,0335	0,0355
Glas	0,177	0,190.

Die Wärme-Capacität der Körper kann durch mancherlei Ursachen verändert werden, und es entsteht bei jeder solchen Veränderung Wärme oder Kälte, je nachdem die Capacität entweder vermindert und ein Theil der eigenthümlichen Wärme des Körpers frei, oder erhöht und dabei mehr Wärme von den benachbarten Körpern aufgenommen wird. Durch Druck erleidet die Wärme-Capacität eine Verminderung, und es wird Wärme dabei frei; z. B. wenn ein Metall gehämmert oder zu Drath gezogen wird, so vermindert sich sein Volumen, es wird dichter und verliert an eigenthümlicher Wärme.

Auch die Luft und die gasförmigen Körper überhaupt haben eine verschiedene Capacität für die Wärme; ihre geringe

Masse machte es anfänglich sehr schwierig, sich davon zu überzeugen und ihren relativen Werth zu messen. Der erste, einigermassen richtig ausgeführte Versuch der Art ist von De la Roche und Bérard; allein ihre Resultate wurden kurz darauf von Haycraft, und später von A. de la Rive und F. Marcet über den Haufen geworfen, indem diese zu finden glaubten, dass alle Gase gleiche specifische Wärme haben. Nicht lange nachher indessen bewies Dulong, dass dieses Resultat auf einem Irrthume beruhe, dass die Gase der einfachen Körper dieselbe Capacität für Wärme haben, nicht aber die Gase der zusammengesetzten Körper, deren Wärme-Capacität indessen in einem bestimmten Verhältniss zu ihrer Zusammensetzung zu stehen scheint, wiewohl dasselbe noch nicht durch Versuche ausgemittelt ist. Zu seinen Versuchen schlug Dulong einen ihm ganz eigenthümlichen Weg ein. Er bestimmte nämlich die ungleichen Töne, welche die Gase geben, wenn sie in reinem und wasserfreien Zustand, unter gleichem Druck und bei einer bestimmten Temperatur aus einer und derselben Flöte geblasen wurden, und berechnete daraus ihre specifische Wärme, nach Prinzipien, deren Exposition ausser den Grenzen dieses Werkes liegt. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate von Dulong's meisterhafter Untersuchung:

Namen der Gase.	Töne einer u. derselben Pfeife von 60 Centimet. Länge.	Zahl der Schwingungen in einer Sexagesimalsecunde.	Temperatur nach der Centesimalskale.	Beim Calcul für die Dichten der Gase genommene Zahlen.	Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls bei 0° C., nach d. Newton'schen Formel.	Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls bei 0° C., abgeleit. aus d. Tone eines jeden Gases.	Verhältniss der spec. Wärme bei constantem Druck zur spec. Wärme bei constantem Volumen.	Spec. Wärme bei constantem Volumen, die der Luft zur Einheit genommen.	Spec. Wärme b. const. Druck, d. der Luft zur Einheit genommen.	Spec. Wärme bei const. Druck nach d. Beobacht. v. de la Roche u. Bérard.	Temperaturerhöh. durch eine Verdicht. v. $\frac{1}{26,7}$ des ursprüngl. Vol., bei 0° u. unter 0m,76 vorausgesetzt.
No. 1.	*No.* 2.	*No.* 3.	*No.* 4.	*No.* 5.	*No.* 6.	*No.* 7.	*No.* 8.	*No.* 9.	*No.* 10.	*No.* 11.	*No* 12.
Atmosph. Luft	*ut*1	500,4	22°	1	279m ,29	333m	1,421	1	1	1	0°,421
Sauerstoffgas	+*si*−1	474,9 475,2 474,5	21	1,1026	266	319 ,17	1,415 1,417 1,413	1	1	0,976	0 ,421
Wasserstoffgas	−*si* 3	1883,6 1881,	17	0,0688	1064 ,8	1269 ,5	1,409 1,405	1	1	0,903	0 ,421
Kohlensäuregas	*sol*−1	393,18 392,68	22 20,5	1,524	226 ,24	261 ,6	1,337 1,340	1,249	1,175	1,258	0 ,337
Kohlenoxydgas	+*ut* 1	501,3 503,07	15	0,974	283	337 ,4	1,423 1,433	1	1	1,034	0 ,423
Stickstoffoxydgas	*sol*−1	392,7	20,5	1,527	226	261 ,9	1,343	1,227	1,16	1,35	0 ,343
Oelbildend. Gas.	−*si*−1	466,9	16	0,981	281 ,99	314	1,240	1,754	1,531	1,553	0 ,240

Die Zusammenstellung in der zehnten und elften Columne von Dulong's Resultaten mit denen von De la Roche und Bérard zeigt, dass die Letztgenannten dem wahren Verhältniss ziemlich nahe gekommen waren. Die neunte Columne, verglichen mit der zehnten, oder das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck, verglichen mit dem bei constantem Volumen, zeigt, dass zusammengesetzte Gase sich wie die Gase einfacher Körper verhalten, erstens darin, dass gleiche Volumina von allen Gasarten, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck genommen, absolut eine und dieselbe Quantität Wärme einsaugen oder abgeben, wenn sie zu einem und demselben Bruchtheil ihres Volumens schnell ausgedehnt oder zusammengedrückt werden; und zweitens darin, dass die hierbei entstehenden Temperatur - Veränderungen sich umgekehrt wie deren specifische Wärme bei constantem Volumen verhalten.

Clement und Desormes haben durch Versuche zu zeigen gesucht, dass auch der leere Raum eine eigenthümliche Wärme habe, die sie so hoch schätzen, dass sie bei $+ 12\frac{1}{2}^{0}$ ein gleiches Volumen Luft von $12\frac{1}{2}^{0}$ bis $+ 114$ sollte erhitzen können. Gay-Lussac hat aber durch einen sinnreichen Versuch gezeigt, dass eine solche eigenthümliche Wärme des leeren Raumes nicht existirt, indem er im leeren Raume eines ungewöhnlich weiten Barometers ein empfindliches Luftthermometer einschloss, das $\frac{1}{100}$ eines Grades der Centesimal-Skale deutlich anzeigte. Wenn der leere Raum nun wirklich eine eigenthümliche Wärme enthält, so musste, wenn dieser Raum, durch Fallen oder Steigen des Quecksilbers, plötzlich ausgedehnt oder vermindert wird, das Thermometer sichtbar steigen oder fallen, was aber nie geschah. Wenn er aber auch nur die kleinste Menge Luft hineinliess, so stieg das Thermometer augenblicklich, als man das Quecksilber in der Barometerröhre höher aufsteigen liess. Der leere Raum scheint daher nur strahlende Wärme enthalten zu können.

Bekanntlich wird auch durch Reiben Wärme erregt; wie sie aber dabei entstehe, ist nicht ausgemittelt. Graf Rumfort stellte einen Versuch an, die beim Bohren einer Kanone sich entwickelnde Wärme zu bestimmen, und fand, dass durch das Abdrehen einiger wenigen Loth Bohrspäne ein Pfund Wasser bis zum Sieden erhitzt und beim Fortsetzen des Bohrens im

Kochen erhalten werden konnte. Wenn man den Unterschied zwischen der eigenthümlichen Wärme des Eisens und Wassers kennt, sieht man leicht ein, dass hierbei die Wärme nicht durch die stärkere Zusammenpressung der Bohrspäne erregt worden sein kann. Wenn der Schmied einen Nagel hämmert, bis er glühend wird, ungeachtet er durch das Hämmern zusammengeschlagen wird, so kann doch der glühende Nagel keinen kleinern Raum einnehmen, als wenn er erkaltet ist. Die Erscheinung ist daher bis jetzt noch nicht erklärt.

Bemerkenswerth ist es, dass Körper, welche die Elektricität leiten, wenn man sie gegen einander reibt, Wärme hervorbringen; Nichtleiter aber Elektricität erzeugen, und erst dann erwärmt werden, wenn die Elektricität die grösste Höhe erreicht hat und nicht abgeleitet wird. Man darf daher den durch Reiben erregten, und den durch das Zusammendrücken gleichsam ausgepressten Wärmestoff nicht mit einander verwechseln. Um den letztern kennen zu lernen, ist folgender leichter Versuch hinreichend. Man schneide sich ein Riemchen von Cautschuk (elastischem Harz), erwärme es bis zur Temperatur des Körpers, lege es dann zwischen die trockenen Lippen, und dehne es schnell und stark aus; man wird dabei deutlich fühlen, dass es warm wird, und bei hinreichender Aufmerksamkeit wird man auch die Abkühlung beim Wiederzusammenziehen bemerken. Dehnt man ein Stück Cautschuk in Wasser von + 30° aus einander, so zieht es sich wieder zusammen, was im kalten Wasser nicht geschieht. Befestigt man an das eine Ende des Cautschuk-Riemchens ein kleines Gewicht, und hängt es an einer graduirten Skala auf, so wird man bemerken, dass sich das Riemchen in der Wärme verkürzt und in der Kälte verlängert. Dasselbe geschieht mit einem Bindfaden, den man mit Wasser anfeuchtet, wo das Wasser die Rolle der Wärme spielt. Beide Versuche begünstigen die Ansicht, dass der Wärmestoff die Körper eben so durchdringe und in ihnen zurückgehalten werde, wie das Wasser in poröse Körper eindringt und darin zurückbleibt.

Wenn man die Luft zusammendrückt, entsteht ebenfalls Wärme, und geschieht dieser Druck schnell und kräftig, so können oft brennbare Körper dadurch entzündet werden; z. B. in der Compressionspumpe einer Windbüchse kann man durch einige schnelle und starke Pumpenzüge Feuer-Schwamm,

Baumwolle, Knallluft u. d. m. anzünden. Darauf gründet sich auch ein pneumatisches Feuerzeug (Luftfeuerzeug, *briquet pneumatique*), welches aus einem Rohre von Metall oder dickem Glase besteht, in welches ein Stempel genau eingepasst ist, und worin man durch einen einzigen Stoss mit dem Stempel die Luft so zusammendrücken kann, dass sie Feuerschwamm oder Baumwolle entzündet. Sobald das Zusammenpressen der Luft aufhört, nimmt sie auch ihr voriges Volumen und zugleich ihre vorige Wärme-Capacität wieder an, und es entsteht Kälte. Wenn man z. B. in einem grossen Behälter die Luft bis zu einem bedeutenden Grade zusammendrückt, und sie dann durch ein Metallrohr ausströmen lässt, so wird dieses Rohr bis unter 0° abgekühlt, so dass Wasser darauf zu Reif und Eis erstarrt. Gay-Lussac hat gezeigt, dass in zwei gleich grossen Gasbehältern, wovon der eine mit Luft gefüllt, der andere aber luftleer ist, und in welchen beiden Thermometer angebracht sind, das Thermometer in dem mit Luft gefüllten Behälter zum Sinken kommt, wenn man die Luft in den luftleeren Behälter übertreten lässt, in dem letztern aber ziemlich um eben so viele Grade steigt, als es in jenem gefallen ist. Die Ursache davon liegt darin, dass die Luft in dem ersten Behälter sich immer mehr ausdehnt, während die im andern Behälter anfänglich höchst verdünnte Luft, welche sehr viele Wärme eingesogen hatte, nachher durch die zuströmende Luft fortdauernd zusammengepresst, und dadurch genöthigt wird, die bei ihrer vorherigen Verdünnung aufgenommene Menge Wärme wieder fahren zu lassen. Dahingegen hat Gay-Lussac gezeigt, dass Luft, die aus einem Blasebalg in die Luft geblasen wird, nicht ihre Temperatur ändert, weil sie durch die Zusammendrückung innerhalb des Blasebalges gerade so viel Wärme in Freiheit gesetzt hatte, als sie beim Ausströmen in die Luft, wo der Druck aufhört, aufnehmen musste, um ihre Temperatur unverändert zu behalten.

De la Rive der jüngere und Marcet der jüngere haben diese Versuche so abgeändert, dass sie in einen luftleeren Raum Luft durch eine feine Röhre einströmen liessen, die sich in einem Abstande von einigen Linien von der Kugel eines im leeren Raume aufgehängten, sehr empfindlichen Thermometers öffnete. In den ersten 6 bis 7 Secunden

fiel das Thermometer ein oder einige Grad nach der ungleichen Grösse des luftleeren Raumes, aber nachdem der Druck innerhalb desselben 4 Zoll Barometerhöhe erreicht hatte, blieb das Thermometer stationär, bis der Druck 6 Zoll war; nachher fing es an zu steigen, und fuhr damit fort, so dass es zuletzt einige Grade höher stand, als in dem umgebenden Medium. Die Ursache dieses Verhaltens ist, dass im ersten Augenblick, wenn die Luft hineinströmt, sie stark verdünnt und dadurch abgekühlt wird, so dass, wenn sie mit der Thermometerkugel in Berührung kommt, die Temperatur desselben sinkt; aber nachdem eine gewisse Menge Luft eingedrungen ist, fährt wohl das einströmende Gas fort, sich auszudehnen, aber das schon hineingedrungene wird zusammengedrückt, wodurch die Temperatur stationär wird, weil die eine dieselbe Menge von Wärme von sich giebt, wie die andere aufnimmt, und wenn diess eine Weile gedauert hat, wird die hineingedrungene in einem grösseren Verhältniss zusammengedrückt, als die hineindringende ausgedehnt wird, wodurch die Temperatur steigt. Dass sie endlich höher ist, als die des umgebenden Mediums, kommt daher, dass die Luft beim ersten Einströmen die Röhre abkühlte, durch welche sie hineingeleitet wurde, und nachher Wärme abgab, während sie den früheren Druck wieder erhielt. Wenn man in den leeren Raum Wasserstoffgas eindringen lässt, so findet ganz dieselbe Erscheinung statt; aber wenn man, nachdem das Thermometer stationär geworden ist, atmosphärische Luft oder kohlensaures Gas eindringen lässt, so fällt das Thermometer wiederum.

Wenn die Wärme-Capacität eines Körpers vermehrt, oder derselbe durch irgend eine Kraft genöthigt wird, aus der festen Gestalt in die tropfbar-flüssige, oder aus dieser in Gasgestalt überzugehen, so entzieht er den benachbarten Körpern so viel Wärme, als er zu dieser Umwandlung nöthig hat, und es entsteht dadurch Kälte. Wird z. B. ein Salz in Wasser gelöst, so muss es flüssig werden, und in diesem Zustande einen Theil Wärmestoff binden; dadurch wird Kälte erzeugt, weil die vom Salze gebundene Wärme für das Gefühl und Thermometer verschwindet. — Wenn man ein trockenes Salz, das eine starke Verwandtschaft zum Wasser hat, mit Schnee vermengt, so bilden beide eine flüs-

sige

sige Salzlösung und nehmen beim Zerfliessen so viel Wärme von den umgebenden Körpern auf, dass dadurch eine Kälte von mehreren Graden entsteht. Darauf gründet sich auch der bekannte Versuch, einen Teller im warmen Zimmer anfrieren zu lassen. Man stellt nämlich einen Teller in Wasser, und füllt ihn mit feingestossenem Salze und etwas Schnee, die man gut unter einander mengt. Nach wenigen Augenblicken ist der Teller festgefroren. Auch gründet sich darauf die Bereitung der Eiscrême. Je grösser die Verwandtschaft des Salzes zum Wasser ist, desto schneller schmelzen beide auf Kosten der Wärme ihrer Umgebungen zusammen, und desto stärker wird die dabei entstehende Kälte. Daher geben alle Salze, welche Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und dadurch flüssig werden, einen hohen Grad von Kälte, wenn man sie mit Schnee zusammenmengt.

Man hat mehrere sogenannte Frostmischungen, durch welche man, mitten im Sommer und ohne Hülfe von Eis oder Schnee, die Temperatur unter den Gefrierpunkt bringen und Eis bilden kann. So z. B., wenn 5 Theilen sehr fein gepulverten Salmiaks mit 5 Theilen ebenfalls feingeriebenen Salpeters gemengt und mit 16 Theilen frisch gepumpten Brunnenwassers (von ungefähr + 10° Wärme), oder wenn ein feingeriebenes Gemenge von 10 Th. Salpeter, 32 Th. Salmiak und 57 Th. Chlorkalium mit seinem 4fachen Gewichte + 10° warmen Wassers übergossen werden, so kühlt sich während der Auflösung der Salze die Mischung bis zu — 12° ab, und das Glas wird auswendig mit einer Eisrinde bedeckt, indem sich die Feuchtigkeit der Luft darauf niederschlägt und sich in Eis verwandelt. Je feiner die Salze gepulvert sind, je besser die Masse gemengt ist, und je schneller die Auflösung geschieht, um so stärkere Kälte entsteht. In den Ländern, wo es schwer hält, hinreichend frisches Wasser zum Trinken zu erhalten, bedient man sich dieser Frostmischung, um die Wasserflaschen kalt zu erhalten. — Nachher kann das Salz wieder ausgetrocknet und wiederum angewendet werden. — Will man noch höhere Grade von Kälte erhalten, so löst man 9 Theile feingeriebenes krystallisirtes phosphorsaures Natron in 4 Th. Scheidewasser auf, wodurch man die Temperatur der Mischung von + 10° bis zu — 24° senken kann.

Die beste Art, eine künstliche Kälte hervorzubringen, besteht darin, dass man Chlorcalcium (salzsauren Kalk, wovon weiter unten) so lange erhitzt, bis es in eine trockene, weisse, aufgeschwollene, poröse Masse verwandelt ist, es dann ganz fein pulvert und durch ein Flortuch siebt, in welchem Zustande es sein durch die Hitze ausgetriebenes Krystallwasser wieder rasch aufnimmt, und dann das Pulver mit $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ oder höchstens gleichen Theilen Schnee mengt. Je kälter der Schnee ist, desto grösser ist die Kälte, die man dadurch hervorbringt. Hat man das Salz nicht vorher gesiebt, so entsteht anfangs ein wenig Wärme, weil dann das geschmolzene Salz erst sein Krystallwasser wieder aufnimmt und das Wasser dabei eine festere Gestalt, als im Schnee, annimmt, wodurch Wärme entwickelt, und die erkältende Kraft des Gemenges vermindert wird. Am besten macht man dieses Gemenge in einem hölzernen Gefässe, welches wieder in ein anderes gestellt und darin mit einem Gemenge von Schnee und Kochsalz umgeben wird. In das innere Gefäss siebt man nun das Kalksalz und den Schnee in abwechselnden dünnen Lagen übereinander und um den Körper herum, welcher erkältet werden soll. Auf diese Weise hat man Quecksilber zum Erstarren und Krystallisiren gebracht, flüssiges Ammoniak und Aether in Krystallen erhalten u. s. w. Man muss jedoch diese Versuche in möglichst kalten Wintern und mit wenigstens 2 bis 3 Pfund Kalksalz anstellen; am besten gelingen sie mit 10 bis 15 Pfund, und man hat in einem solchen Gemenge schon bis gegen 60 Pfund Quecksilber zum Festwerden gebracht. — Hat man nur kleine Quantitäten, so thut man am besten, erst nur ein Gemenge mit 1 Pfund Kalksalz zu machen, und, wenn die erkältende Kraft desselben zu Ende geht, ein neues Gemenge zu bereiten, und den erkälteten Körper in dieses hineinzusetzen. Es schlägt selten fehl, dass das Quecksilber nicht schon im zweiten Gemenge schnell erstarren sollte.

Eben so kann man auch durch das Verdunsten flüchtiger Körper Kälte erzeugen. Wenn man z. B. Aether auf eine Thermometerkugel tröpfelt, so fängt das Quecksilber schnell an zu sinken, und wenn man das Thermometer an einem Faden schwingt, oder es anbläst, so kann das Quecksilber bis 0° fallen, weil die Verdunstung durch den steten Luftwechsel vermehrt wird.

Leslie hat ein neues Verfahren erfunden, durch Verdunstung im leeren Raume sehr schnell eine heftige Kälte hervorzubringen. Man stellt unter die Glocke der Luftpumpe eine weite und flache Schale mit concentrirter Schwefelsäure, und einige Zoll über derselben eine kleine Glasschale mit 2 bis 3 Loth Wasser. Nun pumpt man die Luft aus der Glocke so weit aus, bis das Quecksilber in der Probe nur noch $\frac{1}{8}$ Zoll hoch steht. Bei dieser Luftverdünnung steigt das Wasser in Gasgestalt auf, und die Glocke enthält nun statt der Luft Wassergas. Die concentrirte Schwefelsäure hat indessen eine so grosse Verwandtschaft zum Wasser, dass sie das Gas sogleich wieder zu flüssigem Wasser verdichtet, und dasselbe eben so schnell, als das Gas erzeugt wird, einsaugt und die Glocke vom Wassergas frei erhält. Hierdurch wird nun die Verdunstung des Wassers bis zu einem solchen Grade erhöht, dass das im Gefässe übrig bleibende seiner ganzen Masse nach zu Eis erstarrt. Die Ursache davon ist, dass das in Gasgestalt aufsteigende Wasser Wärme bindet und diese von der im Wasser befindlichen freien Wärme aufnimmt, und weil diess mit einer solchen Schnelligkeit vor sich geht, dass dieser Abgang durch die strahlende Wärme der Umgebungen nicht wieder ersetzt werden kann, so sinkt die Temperatur unter 0°, und das Wasser erstarrt. Ist die Luftpumpe nicht gut, so gelingt der Versuch nicht; sonst aber friert das Wasser in vier Minuten nach dem Auspumpen der Luft, wenn anders die verdunstende Oberfläche gross genug ist. Das Wasser wird bei diesem Versuche stets bis — 5° abgekühlt, ehe es friert, erstarrt aber dann auch meistens in einem Augenblicke. Die dabei gebrauchte Schwefelsäure wird durch das verdichtete Wasser verdünnt und erwärmt, so dass die Wärme sich gleichsam vom Wasser zur Säure flüchtet. Wenn man nach Beendigung des Versuches das Wasser durch Kochen wieder aus der Säure vertreibt, so kann diese zu demselben Zwecke wieder angewandt werden. Leslie hat späterhin gefunden, dass verschiedene stark getrocknete und pulverförmige Körper, z. B. Erde, Mehl u. d., die Stelle der Schwefelsäure vertreten können, und versichert, dass stark getrocknetes Hafermehl die Schwefelsäure an Schnelligkeit der Wirkung beinahe noch übertrifft. Man bedient sich einer ähnlichen Verdunstungsweise bei den Auflösungen organischer Stoffe, und überhaupt

bei Behandlung solcher Körper, welche durch Einwirkung von Wärme oder Luft zersetzt werden.

Eine andere Vorrichtung zur Hervorbringung von Kälte nach gleichen Grundsätzen hat Wollaston erfunden, und Kryophorus (Eisträger) genannt. Er besteht aus einem Pulshammer, dessen beide Kugeln niederwärts gebogen sind, und welcher nur so viel Wasser enthält, dass die eine Kugel nur zur Hälfte damit gefüllt ist. Man setzt die leere Kugel in ein Gefäss, z. B. in ein Trinkglas, und umgiebt sie mit gestossenem Eis oder Schnee, der mit feingeriebenem Kochsalze oder Salmiak wohl gemengt ist. Der leere Theil des Pulshammers enthält nun zwar keine Luft, ist aber fortdauernd mit einem Theile Wassergas angefüllt, der sich an der innern Seite des Glases als Eis anlegt, wenn die Kugel im Salzgemenge bedeutend unter dem Gefrierpunkte abgekühlt wird. Dadurch entsteht ein luftleerer Raum, und das Wasser verdunstet in der nicht abgekühlten Kugel, um das verdichtete Gas wieder zu ersetzen; weil sich aber das Verdunstete in der abgekühlten Kugel eben so schnell wieder verdichtet, als es erzeugt wird, so wird das Wasser in der Kugel durch Verdunstung bis zu einem solchen Grade erkältet, dass es in 4 bis 8 Minuten zu einem Eisklumpen erstarrt. Die Röhre zwischen beiden Kugeln kann sehr lang sein, ohne dass das Gefrieren dadurch erschwert wird; allein die geringste Menge Luft im Apparate zerstört jede Wirkung.

Vor einigen Jahren machte Baron Edelcrantz den Vorschlag, in einem von ihm ausgedachten eigenen Instrumente die Luft zu verdichten, um sie dann bis zum höchst möglichen Grade abkühlen und wieder ausdehnen lassen zu können, und so durch Verbindung mehrerer einander abkühlender Vorrichtungen das Erkalten fast bis in's Unendliche fortzusetzen. Dieser Versuch wurde jedoch nicht zur Ausführung gebracht. Neuerlich hat man angeführt, dass Hutton, ein schottischer Gelehrter, dem der Vorschlag des Baron Edelcrantz gewiss nicht bekannt war, durch einen nach ähnlichen Grundsätzen eingerichteten Abkühlungs-Apparat einen so hohen Grad von Kälte hervorgebracht habe, dass Alkohol darin erstarrt sei, welches bisher fast die einzige Flüssigkeit war, die man nicht in fester Gestalt darzustellen vermochte. — Leslie zeigte, dass in der Kugel eines bis zum Gefrierpunkte erkalteten

Thermometers, wenn man sie mit Baumwolle umgiebt, die mit Aether angefeuchtet ist, das Quecksilber unter dem Recipienten einer Luftpumpe, bei schnellem Auspumpen der Luft, friert. Marcet führt an, dass bei der Anwendung einer noch flüchtigeren Flüssigkeit, des Schwefelkohlenstoffs, das Quecksilber, ohne vorhergegangene Abkühlung, in Zeit von 3 bis 4 Minuten zum Gefrieren, und ein Weingeist-Thermometer bis — 60° erkältet werden könne. Durch Verdunstung einer noch flüchtigeren Flüssigkeit, der schwefligen Säure, eines der coërciblen Gase, die ohne erhöhten Druck bei — 18° flüssig wird, und die bei — 10° kocht, hat Bussy noch niedrigere Temperaturen hervorgebracht. Quecksilber gefriert in einigen Augenblicken, wenn die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle umgeben ist, die mit der flüssigen schwefligen Säure befeuchtet wird. In der Luft fällt das Alkoholthermometer bis zu — 57°, und unter der Luftpumpe bis zu — 68°. Dabei wird Spiritus von 0,85 e. G. fest. Bei diesen Kältegraden werden andere coërcible Gasarten condensirt, und wenn man nachher diese verdunsten lässt, werden noch höhere, aber bis jetzt noch nicht ausgemachte, Kältegrade hervorgebracht.

Was die Wärme eigentlich sei, wissen wir nicht. Mehrere der angeführten Erscheinungen führen auf die Vermuthung, dass Wärme und Licht einerlei Materie sei, die, mit grösserer Schnelligkeit fortgepflanzt, als Licht, mit minderer, als Wärme erscheine. Andere haben geglaubt, dass die Wärme eine gewisse Schwingung der Körper sei, die sich unserem Gefühle als Wärme kund thue, kälteren Körpern sich mittheile, u. s. w. Allein alle diese Vermuthungen führen uns der wahren Kenntniss von der eigenthümlichen Natur der Wärme nicht um einen Schritt näher. Dass dieselbe unwägbar ist und das Gewicht der Körper im luftleeren Raume nicht vermehrt, kann nur daher rühren, dass dieselbe, ihrer chemischen Verwandtschaften ungeachtet, von der Erdmasse nicht angezogen wird, worin das Gewicht der Körper einzig und allein besteht. Es ist daher möglich, dass es Stoffe giebt, die gar nicht von der Erde angezogen werden, und welchen daher die, allen andern Körpern gemeinschaftliche, Schwerkraft mangelt, und dass Wärme, Licht, Elektricität und Magnetismus solche Stoffe sind, die, wenn ihre kleinsten Theilchen

keine Cohäsionskraft besitzen, durch den ganzen Weltraum sich ausbreiten müssen.

Diess mag sich nun so verhalten oder nicht, so erleichtert es doch die Erklärung aller durch die Wärme hervorgebrachten Erscheinungen, wenn man annimmt, dass die Wärme eine besondere, unwägbare Materie, wie das Licht, sei, welche zu einer grossen Anzahl von Körpern Vereinigungs-Verwandtschaft besitzt, und mit ihnen bald festere, bald losere Verbindungen eingeht.

Die Wärme vermehrt theils, theils verändert sie die Vereinigungs-Verwandtschaften eines grossen Theils der Körper, sowohl dadurch, dass sie die festen Körper flüssig macht, wodurch sie sich mengen können und in vollkommene gegenseitige Berührung gebracht werden, als auch dadurch, dass sie bei gewissen Temperaturen Verwandtschaften erweckt, die bei andern Temperaturen entweder ruhen, oder gänzlich aufgehoben werden. Für den ersten Satz spricht das alte chemische Sprüchwort: *Corpora non agunt, nisi soluta* (nur aufgelöste Körper können auf einander wirken). Das will so viel sagen, dass feste Körper wenig oder gar nicht auf einander einwirken; dann aber, wenn beide, oder wenigstens einer von ihnen flüssig wird, das Spiel der Verwandtschaft in Wirksamkeit tritt.

Von dem letzteren Satze giebt das Quecksilber ein Beispiel. In der gewöhnlichen Wärme der Atmosphäre bleibt es unverändert, bei seinem Siedepunkt aber fängt es an, sich mit dem Sauerstoffe der Luft zu einem rothen Pulver (rothem Quecksilberoxyd) zu verbinden, und diess dauert so lange fort, als das Quecksilber im Kochen bleibt; erhitzt man aber dieses rothe Pulver noch mehr, so hört die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Sauerstoff wieder auf; dieser entweicht als Sauerstoffgas, und das Quecksilber nimmt wiederum seine vorige metallische Form an.

Elektricität.

Wenn man eine Siegellackstange zwischen wollenem Zeuche reibt, so erhält sie die Eigenschaft, leichte Körper, z. B. kleine Papierschnittchen, an sich zu ziehen, und wenn man die Stange nahe über einen Tisch hält, so bemerkt man, dass

diese leichten Körperchen eine kleine Weile zwischen dem Siegellack und dem Tische auf- und niederhüpfen. Diese Erscheinung entsteht durch die Elektricität.

Schwefel, Bernstein, trockenes Glas u. m. a. haben dieselbe Eigenschaft. Sie wurde zuerst am Bernstein entdeckt, und, weil dieser bei den Griechen Elektron hiess, nach ihm Electricität genannt.

Nicht alle Körper werden durch Reiben elektrisch; diejenigen, welche es am gewöhnlichsten und stärksten werden, sind, ausser den vorhergenannten, Harz, Seide oder Seidenzeuch, Wolle, Haare, im Ofen gedörrtes Holz, Wachs u. d. m. Diese Körper werden idioelektrische — selbstelektrische — genannt.

Wenn man die durch Reiben entstehende Elektricität etwas aufmerksamer beobachtet, so findet man, dass sowohl der reibende, als der geriebene Körper elektrisch werden, beide aber in gewisser Hinsicht sich anders verhalten, so dass die Elektricität in beiden verschiedenartig zu sein scheint.

Man glaubte anfänglich, dass der geriebene Körper dem reibenden Elektricität entziehe, und dass dadurch in jenem Ueberfluss, in diesem aber Mangel an Elektricität entstehe; man hat aber nachher gefunden, dass diese Vorstellungsweise unrichtig ist, und dass beide Körper Ueberschuss an Elektricität empfangen; Symmer bewies zuerst, dass die Elektricität in beiden von verschiedener Art sei.

Daraus hat man den Schluss gezogen, dass in allen Körpern unseres Erdbodens ein Stoff enthalten sei, den man elektrische Materie (*Electricum*, *Electrogenum*) nennen könne, und wieder aus beiden einfachen Elektricitäten zusammengesetzt sei. Dieser Stoff besitzt keine Eigenschaft, wodurch er für unsere äusseren Sinne wahrnehmbar wird, sondern er offenbart sich erst dann, wenn er in seine Bestandtheile zerlegt wird.

Benjamin Franklin, welcher zuerst eine Theorie der Elektricität aufzustellen versuchte und den Unterschied beider Elektricitäten darin zu finden glaubte, dass die eine Ueberschuss, die andere aber Mangel an Elektricität sei, nannte jene positive (+ E), diese aber negative Elektricität (— E), und diese Benennungen hat man auch bis jetzt beibehalten.

Die positive Elektricität (+ E) unterscheidet sich von der negativen (— E), ihrem Verhalten nach, in vielen Fällen sehr deutlich:

1) Durch die Figuren, die ein, auf einen elektrisirten Körper gesiebtes feines Pulver bildet; wenn man z. B. auf einen Harzkuchen einen metallenen Knopf stellt und einen Funken von + E darauf schlagen lässt; so entsteht, wenn man den Knopf mittelst einer Siegellackstange weghebt, und ein wenig gepulvertes Harz oder auch gewaschene und wieder getrocknete Schwefelblumen über die elektrisirte Stelle siebt, eine sternförmige runde Figur. Stellt man den Versuch mit — E an, so entsteht auch eine runde Figur, aber ohne Strahlen, mit dendritenähnlichen Verästelungen. Der Versuch gelingt, selbst wenn man vor dem Elektrisiren das Pulver auf die Scheibe siebt.

2) Durch den Geschmack, wenn man die E aus einer elektrischen Spitze auf die Zunge ausströmen lässt, wo die positive einen säuerlichen, die negative aber mehr einen brennenden, beinahe alkalischen Geschmack erregt.

3) Durch die verschiedenartigen chemischen Erscheinungen, welche sie in den Körpern, besonders in flüssigen Stoffen, hervorbringen; so verwandelt z. B. + E, die aus einer Spitze auf angefeuchtetes Lackmuspapier ausströmt, dessen blaue Farbe in Roth, zum Beweise, dass eine Säure dabei gebildet wird, und wenn der nämliche Versuch mit einer negativ elektrischen Spitze gemacht wird, entsteht kein rother Fleck, und man giebt sogar an, dass der von der + Spitze hervorgebrachte verschwinde.

4) Durch ihr verschiedenes Licht. Wenn man + E aus einer etwas stumpfen Spitze ausströmen lässt, so bildet sich ein oft mehrere Zoll langer, röthlich blauer Lichtbüschel; lässt man aber — E aus derselben Spitze ausströmen, so zeigt sich bloss ein leuchtender Punkt. Im luftleeren Raume fallen diese Erscheinungen noch mehr in die Augen.

5) Durch den Umstand, dass verschiedene Körper, unter gewissen Verhältnissen, die eine E leicht leiten, die andere aber nur höchst schwierig durch sich durchgehen lassen.

Zwei Körper, die einerlei Elektricität besitzen, stossen einander ab, und ziehen sich im entgegengesetzten Falle, wenn sie nämlich verschiedene Elektricitäten haben, an. Der

Abstand, in welchem dieses vor sich geht, heisst der Wirkungskreis der Elektricität, die elektrische Atmosphäre. Leichte Körper, welche nicht elektrisirt sind, werden in geringer Entfernung von elektrisirten angezogen, aber auch wieder zurückgestossen, sobald sie die E des elektrisirten Körpers angenommen haben. Treffen sie alsdann in der Nähe auf einen Körper, welcher die entgegengesetzte oder gar keine Elektricität besitzt, so werden sie von diesem angezogen, setzen ihre Elektricität an ihn ab, und werden dann von dem ersten elektrischen Körper wieder von Neuem angezogen, so dass man sie auf diese Weise so lange hin- und herhüpfen lassen kann, bis sie den grössten Theil der E des elektrischen Körpers an sich genommen und fortgeführt haben. Hierauf gründen sich mehrere elektrische Spielwerke, z. B. die elektrische Spinne, das Glockenspiel, der Puppentanz u. d. m.

Diesen Umstand benutzt man auch, um die Art der Elektricität eines Körpers auszumitteln. Man hat z. B. schon durch Versuche bestimmt, dass Glas, welches gerieben wird, + E, hingegen Harz stets — E annimmt. Nimmt man daher eine kleine, an den Enden zugeblasene Glasröhre und überzieht die eine Hälfte derselben mit einem Lackfirnisse, so giebt sie beim Reiben auf der lackirten Hälfte — E, auf der andern aber, wo das Glas bloss ist, + E. Wenn man nun einem an einem Seidenfaden aufgehängten Kügelchen von Fliedermark die E des zu untersuchenden Körpers mittheilt, so kann man mit jener Glasröhre leicht ausmitteln, von welchem Ende derselben das Kügelchen angezogen oder abgestossen wird.

Die Abstossung der Körper, welche einerlei E besitzen, hat auf die Erfindung eines Werkzeuges geführt, wodurch sich die Anwesenheit der Elektricität entdecken lässt, wenn sie von so geringer Stärke ist, dass sie für sich unseren Sinnen nicht wahrnehmbar wird. Dieses Werkzeug besteht aus zwei kleinen Kügelchen von Kork oder Fliedermark, oder auch aus zwei feinen, zolllangen Strohhälmchen, die an einem feinen Faden aufgehängt sind, oder auch aus zwei an einem Medalldrath aufgehängten Goldblättchen, welche in der Nähe eines elektrischen Körpers, oder innerhalb seines Wirkungskreises, dessen Elektricität annehmen und einander abstossen. Dieses Werkzeug nennt man Elektrometer (Elektri-

citätsmesser) oder richtiger, Elektroskop (Elektricitätszeiger).

Gewisse Körper lassen die entwickelte E sehr leicht durch sich hindurchgehen und werden deshalb Elektricitätsleiter genannt. Die besten Leiter sind Metalle, Holzkohle, Graphit (Reisblei) u. m. a. Andere Körper hingegen lassen die E schwieriger und langsamer durch; man nennt sie Halbleiter. Es gehören dazu Wasser, Kreide und Steinarten im Allgemeinen u. s. w. Noch andere Körper gestatten ihr beinahe gar keinen Durchgang; sie heissen Nichtleiter. Dahin gehören Glas, Harz und überhaupt alle diejenigen Körper, welche durch Reiben elektrisch werden.

Die beiden Elektricitäten + E und — E, die in ihrer Verbindung mit einander den für uns unbemerkbaren elektrischen Stoff ausmachen, können sowohl auf mechanischem als auch auf chemischem Wege von einander getrennt und für uns wahrnehmbar gemacht werden.

1. Erregung der Elektricität durch Reiben.

Sie erfolgt, wenn zwei Körper gegen einander gestossen oder gerieben werden.

In allen Körpern wird dadurch Elektricität erregt; in Leitern kann sie sich aber natürlicherweise nicht ansammeln, wenn sie nicht auf Nichtleiter so aufgestellt werden, dass der freie Durchgang der E nach dem Erdboden dadurch verhindert wird. Wird ein Leiter auf diese Weise aufgestellt, so heisst er isolirt.

Am besten und reichlichsten wird die Elektricität durch das Reiben von Nichtleitern erregt, wenn man z. B. Glas oder Harz mit Wolle oder Haaren reibt.

Die Trennung der beiden Elektricitäten wird hierbei dadurch bewirkt, dass z. B. das Glas beim Reiben die + E des reibenden Körpers aufnimmt, und dadurch die — E, welche vorher mit der + E in dem reibenden Körper verbunden war, sich in diesem ansammeln muss. Wird Harz gerieben, so findet ein gleiches Verhalten statt, nur mit dem Unterschiede, dass das Harz die — E des reibenden Körpers an sich zieht, und daher die + E in diesem sich anhäuft.

Sind beide, sowohl der reibende als der geriebene Körper, isolirt, das heisst, so von Nichtleitern umgeben, dass die in

ihnen freigewordene E nirgends hin entweichen kann, so ist die Trennung des elektrischen Stoffes in + und — E unbedeutend; wird aber einer von beiden, gleichviel welcher, durch einen Leiter mit dem Erdboden in Verbindung gesetzt, so dass die E desselben entweichen und der Trennung der elektrischen Materie nicht weiter entgegenwirken kann, so sammelt sich die entgegengesetzte E in dem andern Körper in grösserer Menge an. Verbindet man beide Körper durch Leiter mit der Erde, so verschwinden die meisten Merkmale der erregten E, weil sie im Augenblicke der Erregung von den Leitern aufgenommen und zur Erde zurückgeführt werden.

Stellt man einen isolirten Leiter an den elektrischen Körper, so nimmt derselbe einen Theil der Elektricität des letztern auf, und wenn man mit einem Finger oder einem andern leitenden Körper in seinen Wirkungskreis kommt, so bricht ein Funke hervor, wobei die E des Leiters verschwindet und gleichsam durch den ableitenden Körper zur Erde zurückgeführt und wieder in's Gleichgewicht gesetzt wird.

Allein dieser Funke ist keine einfache Mittheilung der E des elektrischen Körpers an den ableitenden, sondern er besteht aus der + E des einen und aus der — E des andern Körpers, die in irgend einem Punkte des Abstandes, welchen der Funke zu durchfahren scheint, sich vereinigen und in Gleichgewicht setzen. Hat der Körper, welcher dem elektrischen Leiter nahe gebracht wird, eine gleichförmig abgerundete Oberfläche, so erscheint der Funke mitten zwischen beiden Körpern. Diess rührt daher, dass in demselben Augenblicke, wo der elektrisirte Körper einen Ueberschuss, z. B. von + E, fahren lässt, auch der nicht elektrisirte, der diesen Ueberschuss zur Erde abzuleiten scheint, eine entsprechende Menge — E los lässt, daher beide E auf halbem Wege sich begegnen, in's Gleichgewicht setzen und für unsere Sinne verschwinden. Daher wird der Funke im Vereinigungspunkte da abgebrochen, wo alle Erscheinungen von E aufhören.

Je mehr die Oberfläche abgerundet ist, desto leichter lässt sie die E fahren, so dass, wenn man einen elektrisirten Leiter einem anderen, weniger abgerundeten, nicht isolirten Leiter nähert, der elektrische Funke zunächst bei dem letztern abgebrochen wird, weil aus ihm die E schwerer ausströmt. Vermindert man die Abrundung des einen Körpers bis zu einer

Ebene, und zugleich den Durchmesser des andern abgerundeten Körpers nach und nach so weit, dass dieser zuletzt eine Spitze bildet, so wird man finden, dass das Abbrechen des Funkens sich dem abgeplatteten Körper immer mehr nähert, bis endlich, wenn man einer völlig ebenen Fläche eine Spitze entgegenhält, der elektrische Funke ganz verschwindet und beide E sich auf der ebenen Fläche selbst vereinigen. In diesem Falle erscheint die ausströmende positive Elektricität im Dunkeln als ein röthlichblau leuchtender Lichtbüschel, die negative aber als ein kleiner leuchtender Stern.

Spitzen geben folglich stets Elektricität von sich, sie mögen übrigens selbst elektrisirt sein oder nur einem elektrischen Körper nahe gebracht werden, und können nicht Elektricität einsaugen, wie man früherhin sich vorstellte; daher eine Metallspitze, die man einem positiv elektrisirten Leiter, z. B. dem Conductor einer Elektrisirmaschine, bis auf einen gewissen Abstand nähert, nicht von dem Conductor + E einsaugt, sondern ihm — E zubläst, durch deren Vereinigung die Elektricität des Conductors verschwindet. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man zwischen der Spitze und dem Conductor ein brennendes Licht hält, wo man das Blasen der Spitze auf die Flamme deutlich wahrnimmt. Dieses Blasen entsteht dadurch, dass die Spitze die vor ihr befindliche Luft fortdauernd elektrisirt, und wenn diese gleiche E mit der Spitze angenommen hat, von letzterer abgestossen wird. Auf diesen Umstand gründen sich mehrere elektrische Spielereien, z. B. das elektrische Rad, die Windmühle u. a. m.

Elektrisirmaschinen nennt man diejenigen Vorrichtungen, vermittelst deren man die Elektricitäten durch Reiben erregen und sodann in isolirte Leiter sammeln kann.

Der Körper, welcher gerieben wird, ist gewöhnlich von Glas, entweder eine runde Scheibe, oder eine Kugel, oder am besten eine Walze, die sich auf einem Lederkissen reibt, auf welches etwas Musivgold, oder ein Amalgam (aus 1 Theile Zink, 1 Theile Zinn und 2 Theilen Quecksilber, mit ein wenig Fett zu einer Salbe zusammengerieben), gestrichen wird. Nebenbei wird an das Lederkissen noch ein Stück Wachstafft so befestigt, dass es sich beim Reiben um die gläserne Walze herumlegt. Dieses Kissen heisst das Reibezeug (Frottoir).

Der isolirte Leiter besteht gewöhnlich aus Messing, steht auf einem Glasfusse und wird der Conductor genannt. Je grösser die Oberfläche des Conductors im Verhältnisse zu seinem Umfange ist, desto bessere Dienste leistet er, und umgekehrt. Daher kann ein langer und dünner Conductor mehr Elektricität aufnehmen und an sich behalten, als ein kurzer und dicker von gleichem Cubikinhalte. Die Elektricität scheint sich nämlich durchaus nach der Oberfläche zu richten, und ein massiver Conductor kann daher nicht stärker elektrisirt werden, als ein hohler. Die Füsse von Glas, welche den Conductor tragen, isoliren um so vollständiger, je höher und schmäler sie sind. Sie müssen noch dazu mit einem gut isolirenden Firniss überzogen sein. Das von der Maschine abgewendete Ende des Conductors muss sich in eine ziemlich starke Kugel endigen; das der Maschine zugekehrte Ende aber, welches $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll vom Glase abstehen muss, in eine oder mehrere Spitzen ausgehen.

Wird die Maschine gedreht, und durch Reiben elektrisch, so nimmt der Conductor gleiche Elektricität an, aber nicht dadurch, dass er sie vom Glase an sich zieht, sondern dadurch, dass die durch Reiben in der Maschine erregte + E durch die aus dem Conductor entgegenströmende — E gesättiget, dabei aber eine entsprechende Menge + E in dem Conductor frei wird.

Ausser den erwähnten Spitzen des Conductors müssen alle andere Spitzen in der Nähe der Maschine vermieden werden, weil sie ihr sonst entgegengesetzte E zuführen und die Wirkung derselben aufheben.

Feuchte Luft leitet die Elektricität, trockene hingegen verstattet ihr keinen Durchgang. In feuchter Luft kann daher kein Körper isolirt werden, vielmehr hebt solche die Wirksamkeit der Elektrisirmaschine ganz oder doch zum grössten Theile auf.

Wenn man an einer Maschine sowohl das Reibezeug, als auch den Conductor isolirt, so entwickelt sich nur eine ganz schwache Elektricität; wenn man aber das Reibezeug mit dem Erdboden in Verbindung bringt, so fängt die Erregung der Elektricität an, vor sich zu gehen, und der Conductor nimmt bei gewöhnlichen Glasmaschinen + E an. Isolirt man umgekehrt das Reibezeug und bringt den Conductor mit

der Erde in leitende Verbindung, so wird das Reibezeug — elektrisirt, so dass man auf diese Weise von einer gut eingerichteten Maschine nach Willkühr + und — E erhalten kann.

Wenn ein Nichtleiter, das heisst, ein solcher Körper, welcher durch Reiben elektrisch werden kann, auf der einen Seite durch irgend einen Umstand freie Elektricität empfängt, so entweicht aus ihm auf der andern Seite, wenn er nicht aller ableitenden Gemeinschaft mit dem Erdboden beraubt (d. h. wenn er nicht isolirt) ist, eine eben so grosse Menge gleichartiger E. Es ist leicht einzusehen, dass das Entweichen und Empfangen von E ganz und gar davon abhängt, ob der Körper selbst spitzig oder von Spitzen umgeben ist.

Sind die Seiten eines auf diese Weise elektrischen Nichtleiters mit Metallplatten bedeckt, so äussert sich die Erscheinung noch stärker und deutlicher, und das um so mehr, je dünner der Nichtleiter ist. Wenn man z. B. eine neue, gehörig gereinigte und getrocknete Glasscheibe auf beiden Seiten mit Stanniol (Zinnfolie) so belegt, dass nach Verhältniss der Grösse der Scheibe, ein breiterer oder schmälerer Rand des Glases von der Belegung frei bleibt, um die leitende Gemeinschaft zwischen beiden Belegungen zu unterbrechen, und man dann auf die eine Seite z. B. + E einströmen lässt, so findet man bei Annäherung eines Fingerknöchels an die andere Seite, dass hier eben so viele + E entweicht. Dadurch sammelt sich nun auf der einen Seite ein Ueberschuss von + E und auf der andern von — E. Stellt man dann eine leitende Verbindung zwischen den Metallbelegungen beider Seiten her, so springt ein knallender Funke hervor, und wenn ein Mensch diese Verbindung mit den Händen bewirkt, so fühlt er eine starke Zuckung in dem Arme. Dieser sogenannte elektrische Schlag oder Stoss entsteht dadurch, dass die auf beiden Seiten des Nichtleiters angehäuften beiden Elektricitäten sich mit ausserordentlicher Heftigkeit in's Gleichgewicht setzen und zu dem unbemerkbaren elektrischen Stoffe verbinden. Mit ihnen zugleich verschwinden auch alle Spuren von Elektricität in der Scheibe.

Anstatt solcher mit Metallplatten belegter Glasscheiben, bedient man sich auch gläserner Flaschen oder anderer grösserer Glasgefässe, deren äussere und innere Seite, bis auf

einen Abstand von 2 bis 4 Zoll von der Mündung, der frei bleibt, mit Stanniol oder Blattgold belegt wird. Die Oeffnung verschliesst man mit einem Kork, durch welchen ein starker Metalldrath geführt wird, der mit seinem untern Ende die innere Belegung der Flasche berührt, auf dessen oberes, aus der Flasche hervorstehendes Ende aber eine kleine Messingkugel aufgeschraubt wird. Eine solche Flasche nennt man eine Ladungsflasche (Leidener Flasche), und ihre Elektrisirung nennt man das Laden. Ein scheerenförmiges Instrument von Metalldrath, mit einem gläsernen Griffe, und an beiden vorderen Enden mit Kugeln versehen, womit man die äussere und innere Belegung in Verbindung bringt, heisst ein Auslader. Stellt man mehrere dergleichen Ladungsflaschen so zusammen, dass ihre äusseren Belegungen in leitender Verbindung mit einander stehen, und ihre inneren Belegungen auf einmal elektrisirt werden können, so wird diese Vorrichtung eine elektrische Batterie genannt. Ihre Ladung erfordert mehr Elektricität, allein ihr Schlag ist auch um so viel stärker. Ihre Wirkung lässt sich so verstärken, dass man kleine Thiere, z. B. Hunde, Katzen u. d. m., damit tödten kann. Jeder elektrische Schlag wird von Wärme begleitet; bei kleinen Ladungsflaschen ist dieselbe nicht bedeutend, doch aber hinreichend, um Aether, Alkohol, Harz u. m. a. leicht entzündliche Körper anzuzünden. Mit grösseren Batterien aber kann man Holz anzünden, Metalldrath glühen und schmelzen; und wenn er fein ist, bisweilen sogar das Metall augenblicklich ganz in Gas verwandeln. Ein starker elektrischer Schlag, der durch Wasser geleitet wird, versetzt einen kleinen Theil davon augenblicklich in Gasgestalt, wodurch das übrige Wasser weit umher geworfen wird.

Jeder elektrische Funke ist gewissermaassen ein elektrischer Schlag; der Unterschied zwischen einem Funken des Conductors und dem Entladungsfunken einer Flasche besteht nur in der Heftigkeit und in der Menge der Elektricität, die beide in letzterem vielfach grösser sind. Der elektrische Funke besitzt daher ganz dieselbe Kraft, brennbare Körper zu entzünden und Wärme zu erregen, nur in geringerem Grade.

Man hat einen schönen Versuch von Ekmark, um den Weg der Elektricitäten bei ihrer Entladung zu zeigen. Eine Glasscheibe wird auf der untern Seite mit Stanniol belegt,

auf der oberen aber mit Schwefelblumen bestreut, die vorher wohl gewaschen und getrocknet worden sind. Auf die bestreute Seite werden zwei gleich grosse geladene elektrische Flaschen, von welchen die äussere Belegung der einen positiv, die der andern aber negativ geladen ist, 3 bis 4 Zoll von einander gestellt, so dass, wenn ihre inneren Belegungen mittelst eines isolirten Ausladers in Verbindung gebracht werden, ein Funke zwischen den äusseren Belegungen überspringt, der sie entladet. Nach der Entladung findet man, rings um die Flaschen herum, in den Schwefelblumen die Figuren derjenigen Elektricität, welche der äusseren Belegung einer jeden Flasche angehört hat; auf der Stelle aber, wo der Funke übergesprungen ist, ist das Schwefelpulver weggefegt, und der Weg völlig rein. Dieser Weg ist übrigens von der positiven Belegung aus mit positiven, von der entgegengesetzten aus mit negativen Figuren eingefasst, die aber nicht weit von dem Punkte, wo sie einander begegnen, ganz aufhören; und hier findet sich oft, wenn der Schlag hinlänglich stark gewesen ist, ein grosser runder Fleck, wo alle Schwefelblumen weggefegt sind, der von keinen Figuren umgeben ist, und wo die grossen Massen der Elektricitäten sich zu 0 E vereiniget haben. Wenn man zu diesem Versuche Flaschen von verschiedener Grösse anwendet, jedoch dieselben, durch gleichviele Umdrehungen der Elektrisirmaschine, mit einer ziemlich gleichen Menge E ladet, so findet man den Ausladungspunkt immer näher bei der grossen Flasche, deren Ladung die geringste Intensität besass.

Bei diesen Versuchen verdient bemerkt zu werden, dass die Elektricitäten im Augenblicke der Entladung, d. h. sobald sie aufhören, sich als Elektricitäten zu äussern, als Licht und Wärme erscheinen, oder diese hervorbringen. Die Erscheinung des Feuers bei elektrischen Ausladungen wird nur dann wahrnehmbar, wenn der Körper, durch welchen die Entladung geschieht, im Verhältniss der Menge von Elektricität, welche er entladet, eine geringe Capacität besitzt. Daher bemerkt man bei grossen Ausladern keine Erhöhung der Temperatur; kleinere aber werden warm, und ganz feine werden, nach dem Grade ihrer Feinheit, glühend, schmelzen oder verwandeln sich in Gas. Das Feuerphänomen nimmt in demselben Verhältnisse an Intensität zu, als der entladende Körper für den Durchgang der Elektricitäten unzureichend ist, auf dieselbe Weise,

Weise, wie ein Stückchen Feuerschwamm im Focus eines Brennspiegels entzündet wird, während ein unpolirtes Stückchen Eisen von einem oder mehreren Lothen in der Zeit, welche zum Anzünden des Schwammes erforderlich ist, durchaus nicht bis zu einem durch das Thermometer bestimmbaren Grade erwärmt werden kann.

Lässt man die Elektricitäten durch einige Kartenblätter, oder durch mehrfach zusammengelegtes Papier, oder auch durch eine dünne Glasscheibe sich entladen*), so entsteht auf der Stelle, wo der Schlag durchgeht, ein rundes Loch, dessen Grösse nach der Menge der Elektricität verschieden ist. Das Papier wird dabei weder verbrannt, noch verkohlt, und das Glas nicht geschmolzen, sondern vielmehr in Pulver verwandelt, als ob es mit einer feinen Spitze durchstochen worden wäre. Diess scheint zu beweisen, dass die Elektricitäten zu ihrem Durchgange eines Raumes bedürfen, und daher nichtleitende Körper, die ihnen im Wege liegen, wegräumen müssen.

Es ist bereits bemerkt worden, dass die Elektricitäten nur auf der Oberfläche der Leiter sich verbreiten, und vielleicht kaum in die Masse derselben eindringen; überzieht man daher einen Metalldrath mit geschmolzenem Siegellack, oder mit einem Lackfirniss, welcher gut trocknet, oder schmelzt den Drath in eine Glasröhre ein, und ladet dann einen starken elektrischen Schlag durch ihn aus, so springt der nichtleitende Ueberzug mit Heftigkeit davon ab. Auch dieser Versuch scheint zu beweisen, dass die Elektricitäten zu ihrem Wege über die Oberfläche des Metalldraths eines Raumes bedürfen. Betrachtet man das Loch, welches die Elektricitäten durch Karten- oder Papierblätter schlagen, genau, so findet man, dass es auf beiden Seiten einen erhabenen Rand hat. Diess

*) Glas lässt sich am besten durchlöchern, wenn man auf beiden Seiten einer dünnen Glasscheibe, von 3 bis 4 Zoll Durchmesser, mit etwas Wachs Stecknadeln so befestiget, dass die Spitzen beider Nadeln nach dem Glase zu gerichtet sind und einander ganz genau gegenüber stehen; oder auch, wenn man eine Flasche mit Oel füllt, und einen spitzen, krumm gebogenen Metalldrath so hineinsteckt, dass die Spitze desselben die innere Seite des Glases berührt, und dann äusserlich eine Metallkugel auf dieselbe Stelle hält. In beiden Fällen schlägt ein sehr mässiger Schlag ein Loch durch das Glas.

scheint zu beweisen, dass die Elektricitäten nicht in einem Punkte entladen werden, sondern dass von beiden Belegungen des geladenen Körpers ausgehende entgegengesetzte Ströme einander durchfahren.

Bei allen diesen Gelegenheiten scheint die Elektricität einen Körper nöthig zu haben, auf oder durch welchen sie sich fortpflanzt, und man kann die Frage aufwerfen: kann wohl die Elektricität durch den luftleeren Raum gehen? Die Beantwortung dieser Frage ist für die Kenntniss der Natur der Elektricität von der grössten Wichtigkeit. Würde die Elektricität durch den luftleeren Raum isolirt werden, so dass keine elektrischen Erscheinungen in demselben möglich wären, so könnte man leicht vermuthen, dass die Elektricität nicht ein eigenthümlicher Stoff sei, sondern bloss ein ungleicher Zustand bei den Körpern, auf welchen sie sich zeigt; eine Ansicht, die den Beifall einiger der grössten Naturforscher unserer Zeit erhalten hat. Können hingegen elektrische Erscheinungen im luftleeren Raume statt finden, so ist die Elektricität etwas Materielles, wie diess auch aus den vorher angeführten Erscheinungen wahrscheinlich ist, bei welchen sie einen Raum einzunehmen scheint. Obgleich schon der elektrische Funke in der Luft zu zeigen scheint, dass die Elektricität bei der Bildung des Funkens nicht der Luft folgt, sondern sie durchbricht, so ist dennoch diese Thatsache allein nicht hinlänglich, um diese Frage auszumachen. Davy hat daher versucht, diess auf directem Wege zu entscheiden. In das eine Ende einer etwas weiten Glasröhre schmolz er einen Drath von Platin ein, bog dann die Röhre zu einem Heber mit einem sehr kurzen Schenkel, der nachher mit einem Hahne verschlossen wurde, und der das andere Ende der Röhre bildete. Der längere Schenkel der Röhre wurde mit Quecksilber gefüllt, das gut ausgekocht wurde, darauf dieser Schenkel nach oben gewendet und der Hahn in Verbindung mit der Luftpumpe gesetzt; hierdurch wurde die Luft aus dem kürzeren Ende ausgepumpt, so dass das Quecksilber in dem längeren Schenkel fiel, und einen leeren Raum zwischen sich und dem Platindrath zurückliess. Durch diesen luftleeren Raum wurde die Elektricität vollkommen geleitet. War die Temperatur im luftleeren Raum hoch, so leuchtete die Elektricität bei ihrem Durchgange stark

und mit grünem Lichte; aber wenn die Temperatur abnahm, so wurde das Licht minder stark, und bei — 29° Temperatur wurde es so schwach, dass vollkommene Finsterniss nöthig war, um es zu bemerken; aber die Elektricität ging eben so gut durch, was man fand, wenn man sie durch zwei luftleere Räume gehen liess, von denen der eine warm gehalten und der andere abgekühlt wurde; in dem ersten leuchtete die Elektricität stark, obgleich sie nicht anders als durch den letztern kommen konnte. Der elektrische Schlag wurde durch den luftleeren Raum mit einem Funken entladen, wie in der Luft; schwächere Ladungen wurden langsam ohne Funken entladen. Auch in dem luftleeren Raum, der auf gleiche Weise durch geschmolzenes Zinn erhalten wurde, das nachher erstarrte, ging die Elektricität durch, obgleich mit so schwachem Lichte, wie bei — 29° im luftleeren Raume über Quecksilber. Diese Versuche scheinen daher zu zeigen, dass Elektricität im luftleeren Raume enthalten sein kann, und dass sie durch diesen leichter hindurch geht, als durch die Luft. Auch findet man, dass der luftleere Raum in gut ausgekochten Barometern durch das Reiben des Quecksilbers gegen das Glas durch einen elektrischen Schein leuchtend wird, und man macht luftleere zugeschmolzene Glasröhren, die etwas Quecksilber enthalten, das aus derselben Ursache im Dunkeln leuchtet, wenn es in Bewegung gesetzt wird.

Die Wirkungen des elektrischen Schlages auf unser Gefühl sind von sehr verschiedener Art. Eine vollgeladene kleine Flasche giebt einen weit stärkeren Schlag, als eine ganz geringe Ladung einer grossen Batterie, obgleich zu dieser geringen Ladung eine vielfach grössere Menge Elektricität, als zur Ladung der kleinen Flasche verwendet worden ist. Diess kömmt daher, dass unser Gefühl vorzüglich durch die Heftigkeit der Ausladung afficirt wird, die bei einer vollgeladenen kleineren Flasche bei weitem grösser ist, als bei einer mehrere Male grösseren, aber weniger geladenen Flasche. Die Entwickelung von Wärme hingegen und die chemischen Zersetzungen richten sich mehr nach dem Umfange der belegten Oberfläche der Flasche, d. h. nach der Menge von Elektricität, welche diese aufzunehmen vermag, so dass recht oft ein minder heftiger Schlag von einer

Batterie Metalle schmilzt und Körper entzündet, welche von dem heftigen Schlage einer kleinen Flasche keine Veränderung erlitten haben würden.

Die grösste bis jetzt bekannte Elektrisirmaschine, nebst zugehörigem Ladungs-Apparat, ist die, unter van Marum's Aufsicht befindliche, im Teyler'schen Museum zu Harlem.

Aus der Eigenschaft der Nichtleiter, Ladung anzunehmen, oder aus dem Umstande, dass, wenn diese auf der einen Seite irgend eine E erhalten, die entgegengesetzte E auf der andern gebunden wird, lassen sich verschiedene andere, sehr sonderbare Erscheinungen der Elektricität leicht erklären. Wenn man z. B. an dem einen Ende eines isolirten Conductors (Taf. I. Fig. 5. AB) ein Paar Korkkügelchen C an einem Faden aufhängt, und dem anderen Ende eine durch Reiben elektrisirte Siegellackstange D nähert; so trennen sich die Kugeln von einander; fallen aber gleich wieder zusammen, sobald man die Lackstange wegzieht, ohne dass der Conductor die mindeste Spur von E behält. Der Conductor hatte folglich keine E von der Siegellackstange erhalten, ungeachtet die Kugeln einander abstiessen. Diess kommt daher, dass die kleine Luftschicht a b zwischen dem Siegellack und dem Conductor ein Nichtleiter ist, welcher, wenn er auf der einen Seite a von dem Siegellacke — E erhält, auf der andern Seite b + E bindet. Diese muss er von dem Conductor entnehmen, dessen elektrischer Stoff dadurch zerlegt wird in + E, welche von der Luftschicht gebunden wird, und in — E, welche sich frei im Conductor äussert und die Korkkugeln zwingt, sich von einander zu entfernen. Nimmt man die Siegellackstange und damit zugleich die — E von der Seite a der Luftschicht hinweg, so hört der Ladungszustand der Luft auf, die + E im Conductor wird nicht mehr gebunden, sondern mit — E wieder zum unbemerkbaren Elektricum vereiniget. Wenn man aber, während man die Lackstange an den Conductor hält und die + E des letztern von der Luftschicht in b gebunden wird, den Conductor mit einem Finger berührt, so geht seine freie — E fort und die Kugeln fallen wieder zusammen. Nimmt man aber nun die Siegellackstange wieder weg, so wird die elektrische Ladung der Luftschicht dadurch, dass man ihr die — E in a entzieht, zerstört; die + E, welche vorher

gebunden war, wird frei, die Kugeln stossen sich wieder ab, und der Conductor wird durch diejenige + E elektrisch, welche, während das Siegellack ihm nahe war, durch den Finger von ihrer — E getrennt wurde.

Diese Erscheinung hat Anlass zu der Untersuchung gegeben, auf welche Weise die Elektricität fortgepflanzt wird, ob diess nämlich durch einen zusammenhängenden Strom, oder durch Theilung der Elektricitäten geschieht, wodurch in dem leitenden Körper Zonen von getheilter Elektricität entstehen, so dass, wenn z. B. + E durch einen Metalldrath strömen soll, durch die Einwirkung dieser + E in dem Drathe eine Menge Zonen gebildet werden, welche + E und — E in getrenntem Zustande enthalten, und in welchen die — E der ersten Zone die + E der nächsten Zone sättiget, die dadurch frei werdende + E dieser Zone mit der — E der folgenden sich vereiniget und so fort, bis endlich die + E der letzten Zone übrig bleibt, die nunmehr den ganzen Metalldrath durchlaufen zu haben scheint, ungeachtet sie sich nicht weiter, als die Theilung in Zonen erforderte, fortbewegt hat.

Mehrere Umstände deuten darauf hin, dass eine solche Theilung in Zonen wirklich statt finde, was besonders bei Halbleitern und Nichtleitern bemerkbar wird. Inzwischen gibt es dennoch auch Phänomene, welche durch eine solche Theilung in Zonen allein nicht erklärt werden können, z. B. das leichtere Ausströmen der Elektricität durch Spitzen; ihr leichterer Durchgang durch verdünnte Luft und durch den luftleeren Raum; die Eigenschaft gewisser Halbleiter, welche die eine Elektricität leichter durchlassen, als die andere; die Löcher, welche die entladene Elektricität durch dünne Körper etc. schlägt, — die sowohl für eine Theilung in Zonen, als für ein Durchfahren von entgegengesetzten Strömen zu sprechen scheinen.

Der Elektrophor. Hierauf gründet sich die Lehre von einer anderen Art Elektrisirmaschine, die man Elektrophor nennt. Sie besteht aus einer dünnen Harzscheibe, die auf einen Teller von Messing- oder Eisenblech gegossen ist. Schlägt man diese Scheibe mit Katzenfell, oder irgend einem wollenen Zeuge, so wird die obere Fläche negativ elektrisch, die untere, dem Metallteller zugekehrte Seite aber positiv, in sofern der Teller in leitender Verbindung mit der Erde steht,

und an diese eben so viele + E absetzen kann, als durch das Reiben der andern Seite des Harzkuchens — E erregt wird. Auf Taf. I. Figur 6. stellt z. B. AB den Harzkuchen des Elektrophors, CD aber den Messingteller vor, auf welchen er gegossen ist. Die obere Seite des Kuchens habe ferner — E, die untere Seite aber + E empfangen, und der Teller CD sei, wie der Conductor in den vorigen Versuchen, isolirt. Seine elektrische Materie muss sich dann trennen in — E, welche durch die + E der untern Seite des Harzkuchens gebunden, und in + E, welche frei wird. Legt man nun eine Metallscheibe EF auf die obere Seite des Kuchens, so muss ihre elektrische Materie sich auf gleiche Weise theilen, nämlich in + E, welche von der — E des Harzkuchens gebunden, und in — E, welche frei wird. Stellt man dann mit dem Finger eine leitende Verbindung zwischen C und E her, so fühlt man einen Stoss in der Hand, weil sich die freie + E des Tellers mit der freien — E der Metallscheibe verbindet, und alle Zeichen der Elektricität des Elektrophors hören auf. Wenn man aber die Metallscheibe EF mittels eines Nichtleiters, z. B. an dem gläsernen Griffe G, vom Harzkuchen aufhebt, so wird die + E der ersteren nicht mehr an die — E des letztern gebunden, sondern frei, und die dadurch positiv elektrisch gewordene Metallscheibe theilt den ihr genäherten Körpern + E mit. — Ist der Teller des Elektrophors CD nicht isolirt, so entweicht seine frei gewordene + E und theilt sich der Erde mit, berührt man dann die Metallscheibe EF, so entweicht ihre — E mit einem Funken, während ihre + E von der — E des Kuchens zurückgehalten wird.

Diese mit einem Glasgriffe versehene Metallscheibe nennt man den Deckel oder die Trommel des Elektrophors. Sie muss wohl abgerundet und ohne alle Spitzen sein. Legt man den Deckel, nachdem man ihm seine + E entzogen hat, wieder auf den Kuchen, so geht dieselbe Theilung der Elektricitäten von Neuem vor sich. Entladet man den Deckel mit dem Finger und hebt ihn dann vom Harzkuchen auf, so erhält man wieder + E; dabei giebt der Deckel jedesmal einen Funken, und man kann durch die Wiederholung dieses Verfahrens Flaschen laden, und damit einen grossen Theil der elektrischen Erscheinungen darstellen, die man mit der gewöhnlichen Elektrisirmaschine hervorbringt.

Da der Harzkuchen bei diesem Elektrisiren keine E verliert, sondern ihre Erscheinung einzig und allein von der Theilung der elektrischen Materie des Deckels herrührt, so ist diese Art Maschine fortwährend elektrisch und hat daher von ihrem Erfinder, Volta, den Namen *Elettrofore perpetuo* (immerwährender Elektricitätsträger) erhalten. — Hat der Deckel Spitzen oder Ecken, so wehen diese der Oberfläche des Harzkuchens entgegengesetzte Elektricität zu und zerstören dadurch dessen elektrische Kraft.

Die Art und Weise, wie die elektrischen Erscheinungen, bloss durch Zertheilung der elektrischen Materie der Körper und ohne Mittheilung, fortdauernd unterhalten werden können, muss man sich so vorstellen, dass das Elektricum von allen Körpern geleitet wird, dass ferner Leiter und Nichtleiter es nur sind in Bezug auf dessen Bestandtheile + E oder — E, so dass ein Körper, wenn er durch die Zertheilung seines natürlichen elektrischen Stoffs einen Theil desselben einbüsst, von seinen Umgebungen wieder eine neue Menge davon annimmt, wodurch der elektrische Stoff allenthalben im Gleichgewichte erhalten wird.

Die beste Harzmasse zum Kuchen des Elektrophors wird aus 10 Theilen Schellack, 3 Theilen Harz, 2 Theilen venetianischen Terpenthin, 2 Theilen Wachs und $\frac{1}{2}$ Theile Pech gemacht. Ein dünner Kuchen gibt mehr Elektricität, als ein dicker. Grosse Elektrophore leisten selten so viel, als sie kosten, und sind schwer zu handhaben.

Condensatoren. Auf gleichen Grundsätzen, wie der Elektrophor, beruht auch ein anderes elektrisches Instrument, welches man Condensator (Elektricitäts-Sammler) nennt, weil es dazu dient, kleine Mengen Elektricität, die sonst nicht auf das Elektrometer wirken würden, auf einer kleineren Oberfläche zusammenzuhalten. Es besteht aus zwei ebenen Metallscheiben, welche, zur Verhütung aller Ableitung, rund und gut polirt sein müssen. Auf die untere Scheibe (Taf. I. Fig. 7.) ABC, tröpfelt man am Rande herum 3 Tropfen Siegellack, a, b, c, die gleichweit von einander abstehen und von einerlei Höhe sein müssen. Auf diese legt man sodann die andere Scheibe, wie in Fig. 8. CD auf AB. Zwischen diesen zwei Scheiben, welche folglich keine leitende Gemeinschaft mit einander haben, ruht nun eine Luftschicht, die eines

gewissen geringen Grades von elektrischer Ladung fähig ist, auf dieselbe Weise, wie ich oben bei dem Versuche mit den Korkkugeln am Conductor (Fig. 5.) gezeigt habe. Der Körper, dessen Elektricität man untersuchen will, wird nun in Berührung mit CD gebracht, während man AB mit dem Finger oder mit irgend einem andern Leiter berührt. Dadurch wird die, der Scheibe CD zugekehrte, Seite der Luftschicht mit der Elektricität des untersuchten Körpers geladen, während ihre entgegengesetzte Seite durch die Scheibe AB und den Finger die gleichnamige Elektricität von sich giebt, und dabei die entgegengesetzte Elektricität auf der untern Seite der Luftschicht bindet. Hebt man nun die Scheibe CD empor, die zu diesem Behufe mit einem gläsernen Griffe E versehen sein muss; so wird die Ladung der Luft zerstört, und alle Elektricität, welche dem untersuchten Körper durch CD zu dieser Ladung entzogen wurde, wird nunmehr in der kleinen Metallscheibe auf einmal frei, und kann mit dem Elektrometer entdeckt werden.

Auf diese Weise kann man die Erregung der Elektricität bei chemischen Arbeiten entdecken, die ausserdem nicht wahrnehmbar sein würde; wenn man z. B. einen Stahldrath, um ihn mit einem isolirenden Handgriffe zu versehen, in der Mitte mit Siegellack überzieht, dann das eine Ende desselben in eine Lichtflamme, oder in glühende Kohlen, oder in ein Glas steckt, welches ein Gemenge von Zink oder Eisen mit etwas Säure und Wasser, welche das Metall auflösen, enthält, und dann das andere Ende auf die Scheibe CD bringt, indem man AB zugleich mit dem Finger berührt, so findet man nach einigen Secunden, dass der Drath, wenn man ihn wegnimmt und CD emporhebt, elektrisch geworden ist. Die Elektricität, welche bei dem chemischen Prozesse, aus welchem die Verbrennung oder Auflösung besteht, frei wird, und die in jedem Augenblicke zu unbedeutend war, um auf das Elektrometer merklich wirken zu können, hatte sich bei diesem Versuche in CD gesammelt und die Luftschicht geladen, wurde aber, als man CD aufhob und die Ladung zerstörte, auf einmal frei und bemerkbar.

Man hat mehrerlei Arten von Condensatoren, und der hier beschriebene ist zwar nicht der beste und empfindlichste, aber doch der einfachste. Die Beschreibung desselben

ist hier hauptsächlich deshalb gegeben worden, um einen theoretischen Begriff von dieser Art von Instrumenten zu geben, deren richtige Anwendung übrigens verschiedene Kenntnisse und grosse Uebung erfordert, wozu ein chemisches Lehrbuch keine Anleitung geben kann.

2. Erregung der Elektricität durch Veränderung der Temperatur.

Je mehr wir die elektrischen Erscheinungen kennen lernen, desto mehr werden wir zu der Vermuthung berechtigt, dass die Elektricitäten sich in keinem Körper in völligem Gleichgewichte befinden, wiewohl ihre Vertheilung für unsere äussere Sinne so lange unbemerkbar bleibt, bis sie durch irgend einen Umstand so vermehrt wird, dass wir sie wahrnehmen können. Wir werden einige von den Umständen durchgehen, welche die ursprüngliche elektrische Vertheilung bemerkbar zu machen scheinen, und dabei zuerst von der Temperatur-Veränderung sprechen.

Gewisse krystallisirte Körper des Mineralreichs haben die Eigenschaft, dass sie durch Erwärmen, und so lange die Erwärmung fortdauert, elektrisch werden, dann aber, wenn die Temperatur einen gewissen Grad erreicht, die Elektricität wieder verlieren, dass jedoch diese wieder von Neuem zum Vorschein kommt, wenn der Körper wieder erkaltet. In diesem Falle häufen sich die entgegengesetzten Elektricitäten in zwei entgegengesetzten Punkten des Krystalls an, die an dessen Endspitzen liegen, so dass die elektrische Axe mit der Krystall-Axe zusammenfällt, was selbst dann der Fall ist, wenn bei dem angewendeten Stücke diese Axe von geringerer Dimension, als der Durchmesser des Querschnitts ist. Die beiden entgegengesetzten elektrischen Punkte nennt man die elektrischen Pole und einen auf diese Weise elektrisirbaren Körper elektrisch-polarisch.

Man hat gefunden, dass der Punkt, in welchem durch Erwärmung + Elektricität entsteht, beim Erkalten zum — Pole wird. Wenn man einem elektrisch-polarischen Körper kleine Papierschnittchen oder andere leichte Körper nahe bringt, so werden dieselben von den Polen angezogen und sammeln sich rund um dieselben an; oder sie werden auch wohl, wenn die Elektricität stark ist, von den Polen wechselsweise angezogen

und abgestossen. Diess ist in höherem oder minderem Grade bei mehreren Mineralien der Fall, z. B. bei den verschiedenen Arten des Turmalins, dem Mesotyp, Topas, Prehnit, u. m. a. Der Umstand, dass die elektrische und Krystallisations-Axe zusammenfallen, scheint zu beweisen, dass die Eigenschaft, elektrisch zu werden, von einer elektrischen Polarität der kleinsten Theilchen herrühre, und dass diese Polarität höchst wahrscheinlich an der Bildung der regelmässigen Krystall-Gestalten Antheil gehabt habe *).

Verschiedene erstarrende oder schmelzende Körper entwickeln, während dieser Veränderung ihrer Aggregationsform, eine grosse Menge Elektricität; wenn z. B. Wasser in einer elektrischen Ladungsflasche, deren äussere Belegung nicht isolirt ist, schnell zu Eis erkaltet wird, so erhält die Flasche, nach Grotthus's Versuchen, eine schwache Ladung; die innere Belegung wird nämlich positiv, die äussere negativ elektrisch. Wird das Wasser schnell aufgethaut, so wird in umgekehrter Ordnung die innere Belegung negativ und die äussere positiv. Gerinnendes Wachs und Chokolade werden

---

*) Schon Linné schrieb, aus einer Art von dunklem Vorgefühl, die Erscheinungen am Turmalin der Elektricität zu. Aepinus erwies ihre wirkliche elektrische Natur, ohne aber eine Erklärung davon geben zu können. Wilcke, ein Augenzeuge von Aepinus Versuchen, bewog die Akademie der Wissenschaften zu Stockholm, einige Turmaline kaufen zu lassen, die damals sehr theuer waren und selten anders als geschliffen im Handel vorkamen. Die Sendung der gekauften Edelsteine gerieth zufällig zuerst in Bergman's Hände, welcher, bevor er sie der Akademie übergab, einige Versuche damit anstellte, aus denen die Kenntniss von dieser Art elektrischer Erscheinungen, wie wir sie jetzt davon haben, hervorgegangen ist. Die Resultate davon theilte er bei Uebersendung der Turmaline der Akademie mit; Wilcke aber sah sich veranlasst, über dieses Verfahren Bergman's grosse Beschwerde zu führen. — Becquerel, wie es scheint, unbekannt mit Bergman's Versuchen, ist neuerlich zu denselben Resultaten gelangt und hat ihnen noch die sehr merkwürdige Thatsache hinzugefügt, dass, wenn man die eine Hälfte eines etwas langen Turmalinkrystalls erhitzt, ohne dabei die Temperatur der anderen Hälfte zu ändern, beim nachherigen Abkühlen des erwärmten Theiles nur eine einzige E entsteht, und zwar dieselbe, die darin entstanden wäre, wenn beide Pole erwärmt worden wären; die andere Hälfte dagegen zeigt keine Spur der entgegengesetzten E.

oft beim Erstarren so elektrisch, dass sie leichte Körperchen anziehen. Wenn eine Flüssigkeit verdunstet, wird der luftförmige Theil derselben negativ, der noch flüssige aber positiv elektrisch; umgekehrt wird bei Condensirung eines Gases der condensirte Theil negativ und der noch gasförmige positiv elektrisch. Es ist jedoch schwierig, diese Versuche so anzustellen, dass die frei werdenden Elektricitäten entdeckt und erkannt werden können.

3. Erregung der Elektricität durch wechselseitige Berührung verschiedenartiger Körper.

Mannigfaltige Erfahrungen haben uns gelehrt, dass, wenn zwei isolirte verschiedenartige Körper mit einander in Berührung gebracht und dann wieder von einander getrennt werden, der eine freie + E und der andere freie — besitze, die sich nicht frei offenbarten, als die Körper noch mit einander in Berührung waren. Die natürliche Beschaffenheit der sich berührenden Körper bestimmt dabei sowohl den Grad der elektrischen Vertheilung, als auch die Art der Elektricität, welche in jedem der beiden Körper frei wird.

Der Grad der elektrischen Vertheilung scheint, unter übrigens gleichen Umständen, von dem Grade der chemischen Verwandtschaft dieser Körper abhängig zu sein, so dass sie bei starken Verwandtschaften ebenfalls stark, bei schwächeren aber unbedeutend oder gar null ist. Die Art der Elektricität hingegen, die in einem Körper frei wird, beruht auf seiner chemischen Natur. So wird z. B. unter den brennbaren Körpern derjenige, welcher durch Oxydation das stärkste alkalische Oxyd bildet, (d. h. dessen Oxyde die grösste Verwandtschaft zu den Säuren im Allgemeinen besitzen) — positiv elektrisch, der andere aber negativ, sein Oxyd mag sich übrigens ebenfalls mit Säuren vereinigen können, oder auch selbst eine Säure sein. Sind die in Berührung kommenden Körper bereits oxydirt, so gilt dasselbe. Die Körper, welche am besten zu diesen Versuchen sich eignen und auch am meisten dazu benutzt werden, sind Zink und Kupfer, oder Zink und Silber. Von ihnen giebt Zink das stärkste alkalische Oxyd, und nimmt daher auch stets positive Elektricität an.

Man kann sich sehr leicht durch einen einfachen Versuch von der durch Berührung erregten Elektricität überzeugen, wenn man eine kleine Zinkplatte und eine Silber- oder Kup-

fermünze nimmt, an jedes einen isolirten Griff (z. B. von Siegellack) befestiget, und beide zusammenführt, dann aber wieder trennt, wo man mit Hülfe des Condensators am Zink + E, am Silber oder Kupfer aber — E bemerken wird. Gepulverte Körper siebt man durch ein Sieb von Silberdrath. Das Pulver wird durch die Berührung des Silberdraths elektrisch, und wenn man es auf einer, auf der untern Seite belegten, Glasscheibe auffängt, so kann dessen Elektricität vermittelst des Condensators untersucht werden.

Die Ursache, warum Körper durch Berührung elektrisch werden, kennt man noch nicht mit völliger Gewissheit. Wenn es richtig ist, in allen Körpern einen gewissen Grad von Elektricität im Vertheilungszustande anzunehmen, und wenn dieser Zustand auf der elektrischen Polarität der kleinsten Theilchen beruhet; so muss die beschriebene Erscheinung ihren Grund darin haben, dass die Metalle im Augenblicke ihrer Berührung einen Theil ihrer entgegengesetzten Elektricitäten (nämlich der — E des Zinks und der + E des Silbers) sättigen, wo dann bei der Trennung im Zink + E und im Silber — E frei wird, ungefähr so, wie beim Aufheben des Deckels vom Harzkuchen des Elektrophors. Ich werde in der Folge Versuche anführen, welche dieses Verhalten zu bestätigen scheinen.

Wenn die durch Berührung erregte Elektricität das Ladungsmittel für Nichtleiter, Halbleiter oder schlechte Leiter wird, so entstehen, nach der verschiedenen Natur und Zusammenstellung der geladenen Körper, mancherlei verschiedenartige elektrische Erscheinungen.

A) Wenn man einen Nichtleiter, z. B. eine ganz dünne Scheibe von Glas, Harz, Schwefel, Taffet, oder dergleichen, auf der einen Seite mit einer dünnen Zinkscheibe, auf der andern mit einer Silberplatte belegt und mehrere solche Schichten so über einander stellt, dass die Silberseite der einen Schicht auf die Zinkseite der andern zu liegen kommt, so wird die nichtleitende Scheibe durch die Berührungs-Elektricität in einem geringen Grade geladen; diese Ladung ist jedoch so schwach, dass sie nicht eher bemerkbar wird, als bis man 15, 20 bis 30 solcher belegter Scheiben zusammenstellt. Bringt man die äusseren Belegungen der obersten und untersten Metallplatten durch einen Metalldrath in Verbindung, so entladet sich die Elektricität; es dauert dann aber eine kleine Weile,

bis die Platten wieder eine neue Ladung annehmen. Die Ursache dieses Verzugs liegt in der Langsamkeit, womit sich die Elektricitäten, bei einer so schwachen Kraft, wie die Berührungs-Elektricität ist, durch Nichtleiter vertheilen.

Der Grund, warum mehrere zusammengelegte Scheiben eine höhere Intensität der Ladung hervorbringen, ist darin zu suchen, dass, wenn zwei belegte Scheiben zusammengelegt und durch Berührung ihrer, einander zugekehrten inneren Seiten elektrisch werden, ihre äusseren Belegungen zugleich freie Elektricität empfangen. Wird nun eine dritte Scheibe mit der entgegengesetzten Belegung darauf gedeckt, so wird diese nicht allein durch die in der Belegung der zweiten Scheibe frei gewordene Elektricität, sondern auch von dem neuen Antheil derselben geladen, welche durch die Berührung des 2ten und 3ten Paares der ungleichartigen Metallplatten erregt wird, und daher wird die Ladung aller drei Paare stärker, als bei den ersten zwei Paaren; legt man eine vierte Scheibe darauf, so nimmt diese nicht nur die freie Elektricität der obern Belegung der dritten Scheibe auf, sondern erhält auch noch die zwischen dieser und ihrer eigenen Belegung erregte Berührungs-Elektricität, und es entsteht dadurch eine grössere Vertheilung von E in jeder der vier Scheiben, als vorher bei dreien statt fand. Auf diese Weise wird die Intensität der Ladung mit jeder neu hinzugefügten Scheibe vermehrt. Es wirken also hier Ursachen, denjenigen ganz analog, vermöge deren ein Magnet über einem Amboss oder einer anderen grossen Eisenmasse ein grösseres Stück Eisen, als ausserdem, trägt, und dasselbe fallen lässt, sobald man den Amboss wegzieht, wie weiter unten bei der Lehre vom Magnetismus gezeigt wird.

B) Wählt man, statt der Nichtleiter, Halbleiter, so entstehen gleiche Ladungs-Phänomene; nur wird die Ladung in wenigen Augenblicken nach der Entladung wieder hergestellt, weil die Vertheilung der Elektricitäten in den belegten Halbleitern mit weit grösserer Schnelligkeit als in den vorher erwähnten Nichtleitern vor sich geht. Wenn man 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll grosse Scheiben von Papier, welches auf der einen Seite mit unechtem Blattsilber (dünn geschlagenem Zinn) und auf der anderen mit unechtem Blattgold (dünn geschlagenem Messig) oder Blattkupfer bekleidet ist, von welchen dieses das Kup-

fer und jenes das Zink vorstellt, so auf einander legt, dass die Silberbelegung der einen auf die Goldbelegung der andern zu liegen kommt, so erhält man eine ähnliche Vorrichtung, wie die oben beschriebene, nur mit dem Unterschiede, dass hier das Papier der Körper ist, welcher die Ladung annehmen soll. Um die Ladungsphänomene eines solchen Apparats bemerkbar zu machen, muss man 600 bis 1000 Paar Scheiben, und mehr, über einander legen, und sie gelind zusammenpressen, damit das Papier mit dem Zink gehörig in Berührung kommt. Man pflegt diese Scheiben mit einem Cylinder oder Futteral von Glas zu umgeben, welches an beiden Enden mit luftdicht aufgekitteten Messingkappen und mit Metallknöpfen versehen ist, welche mit der äusseren Belegung der obersten und untersten Papierscheibe in unmittelbarer Berührung stehen. Der eine dieser Knöpfe ist dann fortdauernd positiv, der andere beständig negativ. Hat man mehrere dergleichen Säulen und stellt solche so zusammen, dass sie einander mit den entgegengesetzten Polen berühren, so wird die Intensität ihrer Erscheinungen um ein bedeutendes vermehrt.

Man hat solche Säulen auf mancherlei Weise zusammengesetzt, z. B. mit Schichten von trockener Stärke zwischen Platten von Zink und Silber; man hat ferner Scheiben von unechtem Silberpapier (in welchem das Zinn die Stelle des Zinks vertritt) mit einem Gemenge von Honig und feingeriebenem Braunstein bestrichen, welcher letztere, wie alle Superoxyde, durch seinen Ueberschuss an Sauerstoffgehalt, gegen alle brennbare Körper negativ ist und hier das Blattsilber ersetzt. Man hat diese Säulen mit geschmolzenem Harz oder Schwefel überzogen; aber alle dergleichen Säulen sind weit schwächer und verlieren ihre Wirksamkeit viel eher, als die oben beschriebenen.

Bringt man die Pole einer solchen Säule in eine leitende Verbindung, so entsteht eine Entladung, die sich im nächsten Augenblicke wiederholt, weil die Metallplatten der Säule durch ihre Berührung fast augenblicklich einander wieder laden. Dessen ungeachtet entsteht, wenigstens bei den kleineren bis jetzt benutzten Apparaten, dabei kein fühlbarer Stoss oder Schlag, und wenn die Entladung durch Flüssigkeiten geschieht, so werden diese nicht merklich verändert oder zerlegt. Doch wird behauptet, dass diese Säulen, wenn die dazu angewen-

deten Papierscheiben 3 bis 6 Zoll Durchmesser haben, und auf ihrer ganzen Oberfläche belegt sind, schwache chemische Wirkungen hervorbringen sollen, denen ähnlich, von welchen ich weiter unten ausführlicher sprechen werde. Zamboni versichert, dass Säulen von 2000 Platten bei der Entladung Funken geben können, welche 1 Linie lang und bei Tage sichtbar sind. Er giebt an, dass diese Funken sogar bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll Länge erhalten werden können, wenn der Polknopf, welchem sie entlockt werden, gut isolirt und in ein Glas eingeschlossen ist, worin die Luft trocken erhalten wird.

Die merkwürdigste Erscheinung, die man mit diesen Säulen bisher hervorgebracht hat, ist die, dass das Ende einer, an einer leicht beweglichen Axe senkrecht aufgehängten, isolirten, dünnen Nadel zwischen den Polknöpfen zweier in geringer Entfernung von einander aufgestellten Säulen fortdauernd hin und her schwingt. Die Säulen entladen sich nämlich durch die oscillirende Nadel, erhalten diese dadurch in unaufhörlicher Bewegung, und bilden so eine Art von *Perpetuum mobile*. Auch hat man an den Polen isolirte Glöckchen angebracht, und zwischen diesen eine leichte hohle Metallkugel aufgehängt, welche, durch Entladung der Säule in Bewegung gesetzt, zwischen den Glocken hin und her schwingt und ein Geklingel hervorbringt, welches in manchen Fällen mehrere Monate ununterbrochen fortdauert. Bisweilen hört es auf, fängt aber nach einiger Zeit von selbst wieder an.

Man hat geglaubt, dass die Ladungs-Intensität dieser Säulen von dem elektrischen Zustande der Luft abhinge, und dass die Anzahl der Schwingungen der beschriebenen Nadel binnen eines gegebenen Zeitraumes über die Luft-Elektricität Aufschlüsse geben könne. Allein neuere, mit grösserer Genauigkeit angestellte Versuche haben dargethan, dass die beobachteten Unterschiede in den Schwingungen ihren Grund theils in den Temperaturveränderungen, theils in der ungleichen Feuchtigkeit der Luft haben, wodurch sowohl die elektromotorische Kraft der Säule, als auch die elektrische Intensität ihrer Pole verändert wird, je nachdem die grössere oder geringere Trockenheit die Luft mehr oder weniger isolirt.

Es ist behauptet worden, dass die Erscheinung des Ladens dieser elektrischen Apparate von Feuchtigkeit im Papiere herrühre; allein Jäger hat gezeigt, dass dergleichen Säulen, wenn

sie auch nach vollkommener Austrocknung weniger bedeutende Spuren von Electricität bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft äussern, weil das Papier in einen Nichtleiter verwandelt worden ist, dennoch bei höherer Temperatur, z. B. zwischen + 40° und 60°, ihre erste elektrische Ladung wieder erlangen, und wieder völlig so stark elektrisch werden, als wenn bei der gewöhnlichen Luft-Temperatur das Papier nicht vollkommen ausgetrocknet ist; und diess ist selbst dann der Fall, wenn die Säulen in Futterale eingeschlossen sind, die keine Feuchtigkeit durchlassen. Die Ursache dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, dass warmes und trockenes Papier ein Halbleiter, wasserfreies und kaltes Papier hingegen ein Nichtleiter ist. Man hat geglaubt, dass diese so eingerichteten Säulen nur bei Gegenwart der Luft wirksam sein könnten. Sie bleiben aber im luftleeren Raume eben so elektrisch und fahren darin weit regelmässiger fort, die kleinen Ausladungsapparate zu bewegen, als in der Luft selbst.

Man hat gefunden, dass die Wirksamkeit dieser Säulen nach längerer Zeit abnimmt und endlich ganz aufhört. Die Ursache davon ist noch nicht ausgemittelt, dürfte aber wohl in der Veränderung liegen, welche die unausgesetzten elektrischen Ladungen in der Zusammensetzung des Papiers hervorbringen, oder in der Oxydation der Metalle, oder in einem ähnlichen Umstande, da es nicht in der Theorie begründet zu sein scheint, dass die Wirksamkeit dieser Säulen nothwendig aufhören müsse.

C) Wir kommen nunmehr zu den merkwürdigsten Erscheinungen, welche die Berührungs-Elektricität hervorbringt. Wenn man, anstatt der erwähnten festen Nichtleiter oder Halbleiter, ein Liquidum anwendet, welches die Elektricität leitet, so nehmen die Wirkungen der elektrischen Vertheilung auf eine höchst erstaunenswürdige Weise zu. Nimmt man z. B. ein Stück Silbergeld (Taf. I. Fig. 9) AB, und ein gleich grosses Stückchen Zink CD, und legt, wie die Fig. zeigt, das eine auf, das andere aber unter die Zunge, so fühlt man, wenn beide Metallscheiben vor der Spitze der Zunge sich berühren, auf dieser einen brennenden Geschmack, der beim Zinke an das Saure gränzt, beim Silber aber unbestimmter ist. Dieser Geschmack hört auf, wenn man die Metalle von einander trennt, d. h. wenn sie nicht mehr durch

durch Berührung elektrisch sind. Hierbei ist die Feuchtigkeit der Zunge das Mittel, durch welches die freie Elektricität der Metalle, wenn ich so sagen darf, ihre Ladungskraft ausübt, und die Folge dieser Ladung ist, ausser dem Gefühle, welches der Durchgang der Elektricitäten in den Nerven verursacht, eine Veränderung in der Feuchtigkeit selbst, indem gewisse Bestandtheile derselben sich nach dem Silber, andere nach dem Zinke hin ziehen, wie weiter unten gezeigt werden wird. Legt man ein Stückchen Zink auf die innere Seite der einen und eine Silbermünze auf die innere Seite der anderen Wange, und verbindet dann beide Metalle ausserhalb mittelst eines Silberdrahts mit einander, so empfindet man im ersten Augenblicke der Berührung einen Lichtschein im Auge, der aber schnell wieder verschwindet, während das brennende Gefühl in der Nähe der Metalle eine fortdauernde Ausladung zu erkennen giebt. So oft man die unterbrochene Leitung mittelst des Draths wieder herstellt, erscheint auch der Blitz im Auge wieder, der nichts anders ist, als die Wirkung der ersten Heftigkeit der elektrischen Entladung, die sich bis zu den Sehnerven erstreckt und als Licht empfunden wird, weil alle Eindrücke auf diese Nerven die Empfindung des Lichts hervorbringen, selbst wenn sie bloss mechanisch sind, wie z. B. Stösse in's Auge, Reiben derselben u. s. w.

Während die Flüssigkeit auf diese Weise durch Entladungen der freiwerdenden Elektricität der Metalle afficirt wird, wirkt die Ursache der Vertheilung der Elektricitäten durch die Berührung unausgesetzt fort, d. h. es findet zwischen den Metallen selbst eine beständige Ausladung statt, durch welche sie immer von Neuem wieder elektrisch werden.

Wollaston hat durch einen höchst sinnreichen Versuch diese Ausladungen auf eine ganz unerwartete Weise dargethan. Der Apparat selbst, dessen er sich dazu bedient, ist ein kupferner Nähring, wie ihn die Schneider zu brauchen pflegen, welcher so zusammengedrückt ist, dass er eine sehr in die Länge gezogene Ellipse bildet. In diesem Ring ist eine Zinkscheibe durch Siegellack so befestigt, dass sie mit demselben ausser aller leitenden Gemeinschaft steht, und beide Metalle sind mittelst eines, vom Ringe hervorstehenden kleinen metallenen Griffs, durch ein kurzes schmales und bis zur äussersten Feinheit ausgestrecktes Platinstreifchen, mit einander

verbunden. Wenn man nun diesen kleinen Apparat bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Höhe in verdünnte Chlorwasserstoffsäure eintaucht, und die Berührungs-Elektricität des Zinks und Kupfers durch diese stark leitende Flüssigkeit schnell entladen wird, so erfolgt in dem Berührungspunkte der Metalle die Vereinigung der entgegengesetzten Elektricitäten, durch welche die Berührungs-Elektricität entsteht, mit einer solchen Heftigkeit, dass das kleine Platinstreifchen, welches den Berührungspunkt der Metalle bildet, wie ein Feuerfunke glüht, so dass man Schwamm daran anzünden kann. Ein glücklicher Erfolg dieses Versuchs ist noch gewisser, wenn man den Apparat grösser macht; allein, weil die Theorie voraussagt, dass er auch im Kleinen gelingen müsse, so hatte Wollaston sich vorgesetzt, die Richtigkeit der theoretischen Ansicht durch seinen Versuch zu bestätigen.

Durch diesen Versuch wird folglich erwiesen, dass, während die durch Berührung entstandene Elektricität durch die Flüssigkeit entladen wird, dieselbe eben so schnell durch die fortdauernde Entladung zwischen den Metallen in dem Berührungspunkte wieder erregt wird, und dass daher in diesem kleinen Apparate das Elektricum, (wenn dieses wirklich nicht bloss eine unsere Erklärungen erleichternde Vorstellung ist) unaufhörlich zerlegt und wieder zusammengesetzt wird.

Man hat mehrere Arten, eine Flüssigkeit zwischen elektrische Metalle zu bringen. Die gewöhnlichste und wirksamste ist die, dass man Pappscheiben, die etwas kleiner, als die Metallplatten, geschnitten sind, mit der Flüssigkeit anfeuchtet. Legt man nun mehrere Schichten in folgender Ordnung: Zink, Silber, feuchte Pappe, Zink, Silber, Pappe u. s. fort, über einander, und schliesst die Schichten mit Silber, so bildet sich daraus eine sogenannte elektrische oder Volta'sche Säule, in welcher die Intensität der elektrischen Erscheinungen, auf die oben beschriebene Weise, sich mit der Anzahl der Plattenpaare vermehrt. Diese Säulen geben schon fühlbare Stösse, entladen sich mit Funken, und zerlegen die Flüssigkeit, durch welche die Entladung geschieht. Ihre Wirksamkeit ist im ersten Augenblicke am grössten; nimmt dann fortdauernd ab, und hört in zwei- bis dreimal 24 Stunden ganz auf.

Die Flüssigkeiten, welche man dazu anwenden kann, sind Mischungen von Säuren und Wasser, oder Auflösungen

von Alkalien oder Salzen in Wasser. Reines Wasser wirkt nur sehr schwach, weil es ein schlechter Leiter ist, und die Wirkungen in dem Maasse zunehmen, als eine Flüssigkeit die Elektricität schnell leitet. Ein Zusatz eines Salzes macht das Wasser zu einem besseren Leiter und vermehrt die Wirksamkeit der Säule sehr bedeutend. Wird aber ausserdem der dem Wasser zugesetzte Stoff leicht zerlegt, so wird die Wirkung noch grösser, so dass z. B. Salpetersäure kräftiger als Schwefelsäure, Chlorammonium kräftiger als Chlornatrium wirkt. Die Stoffe, welche man am meisten dazu angewendet hat, sind Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Chlorammonium, Alaun u. m. a., die entweder für sich, oder mit Zusatz einer Säure in Wasser aufgelöst werden.

Man hat gefunden, dass Salpetersäure die stärkste elektrische Ladung giebt, dass aber auch ihre Wirkung bald aufhört. Ihre Wirksamkeit steht mit ihrer Concentration in geradem Verhältnisse, so dass, nach Thenard's und Gay-Lussac's Versuchen, bei einem Zusatze von 10, 20, 30, 40 oder 80 Theilen starker Salpetersäure zu einer gegebenen Menge Wassers, die Intensität der durch diese saure Flüssigkeit erregten elektrischen Erscheinungen sich ebenfalls wie 10, 20, 30, 40 oder 80 verhält. Schwefelsäure bringt eine weniger kräftige und eben nicht länger anhaltende Wirkung als die Salpetersäure hervor. Chlorwasserstoffsäure wirkt noch schwächer als Schwefelsäure, aber länger. Wenn es daher darauf ankommt, die höchste Wirksamkeit der Säule auf einen Augenblick zu benutzen, so bedient man sich der Salpetersäure; verlangt man aber eine länger fortwährende Wirkung, so muss man Chlorwasserstoffsäure anwenden.

Salzauflösungen wirken geringer als Säuren, ihre Wirkungen dauern aber viel länger. Chlorammonium kommt den Säuren am nächsten. Kochsalz, besonders in Essig aufgelöst, wirkt ebenfalls kräftig, und wird am allgemeinsten angewendet. Man hat übrigens beobachtet, dass die Wirkungen der Salzauflösungen nicht mit ihrer Concentration im Verhältnisse stehen, und dass überdiess verschiedene Salze auch verschieden wirken. Gay-Lussac und Thenard haben gefunden, dass eine elektrische Säule, welche mit einer Säure aufgesetzt, in einer gewissen Zeit, bei der Entladung durch

Wasser 87 Maass Gas giebt, mit einer Salzlösung aufgebaut, in gleicher Zeit, nur 12 Maass, hingegen dann 187 Maass Gas liefert, wenn man sie mit einer Salzauflösung aufbaut, zu welcher eben so viel Säure genommen worden ist, als vorher Wasser zur Auflösung des Salzes angewendet worden war. Uebrigens ist noch zu bemerken, dass die Wirkung der Säule um so grösser wird, je dünner die Schicht der Flüssigkeit zwischen den zwei verschiedenartigen Metallen ist.

Man hat mehrere Arten, diese elektrischen Säulen aufzubauen.

1) Die erste und gewöhnlichste Weise ist folgende: Platten von Zink und Kupfer, von der Grösse eines Thalers, werden zusammengelöthet, und dann so übereinandergelegt, dass zwischen jedes Plattenpaar eine Pappscheibe zu liegen kommt, die vorher mit einer Auflösung von Kochsalz in Essig gut durchtränkt worden ist. Wenn man die Säule so aufzubauen anfängt, dass beim untersten Plattenpaare die Kupferseite nach oben liegt, so müssen alle folgenden Plattenpaare in derselben Säule nach eben dieser Richtung eingelegt werden. Man kann zwar auch Metallplatten, die nicht zusammengelöthet sind, anwenden; allein es geschieht dann oft, dass die aus den Pappscheiben austretende Flüssigkeit zwischen die Platten selbst eindringt, wodurch die Wirksamkeit der Säule bedeutend vermindert wird. Mehr als 20, 30 bis 40 Paar Platten darf man in einer Säule deshalb nicht auf einander stellen, weil sonst die Flüssigkeit der unteren Pappscheiben durch den zu starken Druck herausgepresst wird; will man daher eine aus mehreren, z. B. 100 Paaren zusammengesetzte Kraft anwenden, so thut man besser, mehrere kleine Säulen aufzustellen und die entgegengesetzten Pole derselben durch Metalldräthe in Verbindung zu bringen. — In Fig. 10. Taf. I. ist eine solche Säule dargestellt. — Hat die Wirksamkeit der Säule aufgehört, so muss man sie aus einander nehmen, und die Metallplatten zum Behufe neuer Versuche durch Scheuern von der Oxydkruste reinigen, die sich während des Versuches auf ihrer Oberfläche ansetzt, und gewöhnlich ziemlich fest an dem Metalle haftet. Weil dieses Scheuern mit Unbequemlichkeit verbunden ist, so ist man auf andere Methoden bedacht gewesen, die es entbehrlich machen. Diese Methoden sind folgende:

2) Man lässt sich eine Anzahl von wenigstens 50 Stück kleinen Gläsern machen, von 1 Zoll Durchmesser auf dem Boden und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Zoll Höhe, die entweder ganz cylindrisch, oder auch mehr becherförmig wie Fig. II. Taf. I. gestaltet sind. Diese stellt man in ein Bret, worin für jedes Glas ein Loch eingeschnitten ist, zusammen, und füllt sie zu $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe mit schwacher Chlorwasserstoffsäure. Man nimmt dann eine hinreichende Anzahl ziemlich starker Kupferdräthe, von 7 bis 8 Zoll Länge, und giesst an das eine Ende eines jeden Draths, wenn es zuvor gehörig gereiniget und mit etwas Salmiakauflösung bestrichen worden ist, mittelst einer gewöhnlichen Kugelform, eine Zinkkugel an. Es geht auch an, das Ende des Kupferdraths in geschmolzenes Zink einzutauchen, so dass sich etwas Zinkmasse daran anhängt, und diese durch mehrmaliges Eintauchen zu vergrössern; diess geht aber langsamer von statten. Hat man auf diese Weise an jeden Kupferdrath eine Zinkkugel angeschmolzen, so werden dieselben so in die Gläser eingelegt, dass die Zinkkugel auf den Boden des Glases zu liegen kommt, der Drath aber so weit umgebogen, dass er in das nächste Glas bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll Entfernung von der darin befindlichen Zinkkugel hineinreicht. Je stärker der Drath ist, desto kräftiger ist die Wirkung des Apparats, und diese kann noch vermehrt werden, wenn der umgebogene Theil des Kupferdraths breit geschlagen wird, um ihm eine grössere Oberfläche zu geben. Man kann eben so schmale Streifen von Kupferblech und von Zinkblech anwenden, die mit dem einen Ende zusammengelöthet und so gebogen werden, dass das Zinkende in dem einen Glase steht und das Kupferende in dem nächsten. Dieser Apparat hat den Namen Volta's Becher-Apparat erhalten, und ist unter den kleineren der bequemste, kostet auch am wenigsten zu unterhalten. Will man die Versuche damit nicht weiter fortsetzen, so braucht man nur die Streifen herauszunehmen, in Wasser abzuspühlen und mit einem Tuche abzutrocknen. Bei einem neuen Versuche können sie in wenigen Minuten wieder eingelegt werden.

3) Trog-Apparate nennt man diejenigen Vorrichtungen, wo die Platten, ohne dazwischen gelegte Pappe oder Tuch, unmittelbar in der Flüssigkeit stehen. Die älteste Art von Trog-Apparaten wurde von Cruikshank angewendet, bei

welcher die zusammengelötheten Metallplatten, mit einem nicht leitenden Kitt eingefasst, in einen hölzernen Trog eingelegt werden, in welchen man die dazu bestimmte Flüssigkeit hineingiesst. Gewöhnlich bedient man sich dazu grösserer, viereckiger Platten, meist von 4 Zoll Länge und Breite, also von 16 Quadratzoll Oberfläche. Nach jedem Versuche wird die Flüssigkeit wieder ausgegossen, der Trog mit reinem Wasser ausgewaschen, abgetropft und getrocknet.

Diese erste Einrichtung der Trog-Apparate ist späterhin in England um vieles verbessert worden. Man macht jetzt Tröge von Porzellan, die durch Zwischenwände in 10 bis 12 Fächer getheilt sind, wie Fig. 12. Tafel I. zeigt. In London werden dergleichen Tröge von $14\frac{1}{2}$ Zoll Länge und 6 Zoll Breite verfertiget, welche 10 Abtheilungen enthalten. In diese werden nun die Platten so eingesetzt, dass eine Kupfer- und Zinkplatte mittelst eines 1 Zoll breiten Kupferstreifens (wie Fig. 13. Taf. I.) mit einander verbunden und das Ganze so zusammengestellt wird, wie Fig. 14. zeigt. AB ist nämlich ein Stück trocknes und gefirnisstes Holz, an welches der Streifen eines jeden Plattenpaares festgeschraubt ist, so dass man alle Paare auf einmal aus der Flüssigkeit herausheben kann, wenn man den Versuch beendigen will. Die Platten werden so in den Trog eingesetzt, dass die sie vereinigenden Streifen genau in die Mitte der Scheidewände zwischen zwei Fächer, und dass in jedes Fach eine Zink- und eine Kupferplatte zu liegen kommen, welche nur mittelst der darin befindlichen Flüssigkeit in leitender Gemeinschaft stehen. Durch Zusammenstellung mehrerer Tröge kann man Apparate von jeder beliebigen Anzahl Plattenpaaren erhalten.

Spätere Erfahrungen haben gelehrt, dass durch Verdoppelung der Kupferplatten auch die chemische Wirksamkeit des Apparats verdoppelt wird, weil beide Seiten des Zinks dabei wirksam werden. In diesem Falle biegt man die Kupferplatten des einen Paares um die Zinkplatte des nächsten Paares, wie Fig. 15. Taf. I. zeigt, wo die Ansicht von oben dargestellt ist und die punktirten Linien die Streifen andeuten, durch welche die Metalle mit einander verbunden werden. Man sieht leicht ein, dass bei dieser Einrichtung die Zinkplatten auf beiden Seiten wirken müssen, während sie bei der vorigen nur mit einer wirken. Uebrigens nimmt die Wirkung stets mit

der Vergrösserung der Oberfläche des elektronegativen Metalles zu, so dass diese, nach Versuchen von Marianini, um das sechsfache vergrössert werden kann, mit stets bedeutend zunehmender Kraft. Darüber hinaus ist diess in geringerem Verhältnisse der Fall. Ist die eingetauchte Oberfläche des Kupfers 10mal grösser als die des Zinks; so ist die Wirkung dreimal stärker, als bei gleichen Oberflächen. Um sie viermal so stark zu erhalten, muss die eingetauchte Oberfläche 30mal grösser sein, als die des Zinks.

Eine andere Vorrichtung ist folgende: Man lässt sich schmale, parallelepipedische Tröge von Kupferblech machen, welche 10 Zoll hoch, 10 Zoll lang, aber nur $\frac{1}{2}$ Zoll breit sein dürfen, und stellt dieselben auf ein isolirendes hölzernes Gestelle so neben einander, dass sie einander nicht berühren. Man setzt dann Zinkplatten von 9 Zoll Seitenlänge dergestalt in die Tröge ein, dass sie das Kupfer an keiner Stelle berühren, und verbindet dieselben durch ein Queerholz, wie bei dem englischen Apparate AB Fig. 14. Taf. I. Die Zinkscheiben werden dabei zugleich mittelst eines Kupferstreifens, der vom nächsten Kupfertroge ausgeht, in leitende Verbindung gebracht. Man giesst dann die Flüssigkeit in die Tröge, welche nun als doppelte Kupferplatten wirken. Oersted und Stadion, welche von dieser Einrichtung zuerst Gebrauch machten, rühmen ihre ungewöhnliche Wirksamkeit.

Eine neue Construction der Trog-Apparate ist von dem amerikanischen Naturforscher Hare erfunden. Man legt zwischen ein langes Stück von Zinkblech und ein gleich grosses von Kupferblech eine Scheibe von Pappe oder Leder, rollt das Ganze spiralförmig zusammen, und befestigt, nachdem die Pappscheibe wieder herausgenommen ist, die Metallplatten in ihrer Lage mit kleinen hölzernen Stäben, die man dazwischen schiebt, damit sich die Metalle nicht berühren. Die Verbindung des Zinks des einen Paares mit dem Kupfer des andern, geschieht durch ein Queerholz, auf die bereits angeführte Weise. Diese so aufgerollte Metallscheibe taucht man nachher in cylindrische Gefässe von Glas, wobei man den Vortheil hat, dass in Cylindern von einigen Zollen im Durchmesser ausserordentlich grosse Scheiben Raum haben, dass der grösste Theil der beiden Seiten der Metalle thätig ist, und endlich dass man nur eine sehr kleine Menge Flüssigkeit braucht, wenn man die

Plattenrollen so gross macht, dass sie die Gläser richtig ausfüllen. Hare hat nachher einen andern weniger kostbaren Apparat construirt, der dem eben genannten in der Wirksamkeit gleichen soll. Man schneidet Scheiben von Zinkblech von z. B. 3 bis 4 Zoll Breite; um jede von diesen Scheiben macht man ein Futteral von dünnem Kupferblech, das in dem Abstande von höchstens einer Linie das Zink umgiebt, ohne es zu berühren. Diese werden nun zusammen befestigt, z. B. 50 Stück auf einer Stange von Holz, gegen welche die Zinkscheiben sich so stützen, dass sie nicht ihre Stelle ändern, wodurch es kommen könnte, dass sie das Kupferfutteral berühren. An der hölzernen Stange wird die Zinkscheibe des einen Paares mit dem Kupferfutteral des nächsten Paares verbunden. Diese Futterale werden an einander gesetzt und eine in Leinölfirniss getauchte und halbgetrocknete dünne Pappscheibe wird zwischen jedes Kupferfutteral gefügt, worauf sie zusammengepresst werden, so dass sie alle sich einander stützen, und dass das Wasser nicht zwischen sie eindringen kann. Dieser Apparat wird nun in einen einzigen länglichen Trog ohne Zwischenwände, der verdünnte Salpetersäure enthält, getaucht. Durch vier solcher Apparate, d. h. mit 200 Paaren, erhält man einen Apparat von ausserordentlicher Stärke. Hare nennt diese Apparate Calorimotor oder Deflagrator, weil sie im Verhältniss zu dem Raum, den sie einnehmen, unendlich grössere Hitze bei der Entladung hervorbringen, als Trog-Apparate von gewöhnlicher Einrichtung.

Die Trogapparate haben ihre grossen Vortheile, aber auch eben so grosse Unbequemlichkeiten. Sie erfordern ansehnliche Quantitäten Flüssigkeit, was, bei der Anwendung von Säuren, ziemlich kostbar ist. Eine Batterie von Londoner Trögen, zu ungefähr 50 Plattenpaaren, erfordert 20 bis 30 Quart Flüssigkeit. Durch den grossen und ungleichen Abstand, der zwischen den Platten jedes Paares bleibt, wird die Wirkung dieser Apparate vielfach schwächer, als wenn man dieselben Platten, mit Papierscheiben abwechselnd, welche mit derselben Flüssigkeit getränkt sind, auf die gewöhnliche Weise über einander stellt. Da man überdiess, um die Wirkung zu vermehren, den Trog gewöhnlich mit einer Auflösung von Alaun, mit Schwefelsäure versetzt, anfüllt, so wird, während der Wirksamkeit des Apparats, die Entwickelung des Wasser-

stoffgases so bedeutend und für das Athmen so beschwerlich, dass sie schon bei 50 Plattenpaaren dem Beobachter lästig fällt. Die *Royal Institution* zu London besitzt einen solchen Apparat von 2000 Paaren, die in 200 Trögen vertheilt sind. Dieser Apparat steht aber in einem unteren Gewölbe, und die Elektricität wird durch isolirte Metalldräthe in ein oberes Zimmer geleitet, wo man dann die Entladungs-Versuche ohne Unbequemlichkeit vornehmen kann.

In jedem Falle würde ich, nach meinen Erfahrungen über solche Apparate, denjenigen, die nicht mehr als 50 Plattenpaare besitzen, den Rath geben, sie lieber mit Pappscheiben abwechselnd über einander, als in einem Troge zusammenzustellen, weil die Mühe des Aufstellens durch eine 5- bis 6fach stärkere Wirkung reichlich belohnt wird. Hat man aber vielleicht mehrere hundert Paare, so ist es rathsamer, sich des Troges zu bedienen, weil dann der Apparat durch eine oder zwei Personen behandelt werden kann, was ausserdem nicht möglich ist.

Ausser diesen Methoden zur Erlangung verstärkter Wirkungen der Berührungs-Elektricität, giebt es noch mehrere andere, von welchen ich jedoch nur eine noch erwähnen will, nämlich, dass man auch von einem einzigen Metalle eine elektrische Ladung erhalten kann, wenn man zwei verschiedenartige Flüssigkeiten anwendet, die von solcher Beschaffenheit sind, dass die Berührungs-Elektricität des Metalls von jeder derselben auf entgegengesetzte Weise erregt wird, d. h., dass die eine durch Berührung des Metalls positiv, die andere negativ wird. Wenn z. B. die eine Flüssigkeit eine concentrirte Säure, und die andere ein concentrirtes Alkali ist, und man bringt in folgender Ordnung Kupfer, Säure, Alkali, K. S. A. u. s. w. über einander, so wird das Kupfer in der Berührung mit Säure positiv und mit dem Alkali negativ, und es entsteht daraus eine fortdauernde Entladung, sowohl zwischen dem Metalle und den beiden Flüssigkeiten, als zwischen diesen selbst. Indessen verliert eine solche Vorrichtung durch die Vermischung der Flüssigkeiten sehr bald ihre Wirksamkeit. Von der Richtigkeit der Vertheilung der Elektricität in einer solchen Säule kann man sich übrigens durch einen sehr einfachen Versuch überzeugen. Man giesse nämlich in ein kleines cylindrisches Glas, ungefähr einen Zoll hoch, eine Lösung

von Kupfervitriol in verdünnter Schwefelsäure, dann auf diese ätzendes Ammoniak, jedoch mit solcher Vorsicht, dass sich diese beiden Flüssigkeiten nicht mit einander vermischen, sondern genau von einander getrennt bleiben. Hierauf stecke man einen Kupferdrath hinein, so dass ein Theil desselben in der Säure, der andere im Alkali steht. Gewöhnlich findet man nach Verlauf von 12 bis 24 Stunden das obere, negative Ende mit Kupferkrystallen überzogen, das untere, positive Ende aber angefressen und zum Theil aufgelöst. Hierbei ist nun das Kupferoxyd des Vitriols durch die elektrische Entladung von unten nach oben geführt, und nachher zum Theil so zerlegt worden, dass am obern, negativen Ende des Drathes das Kupfer angeschossen ist, während der Sauerstoff desselben einen andern Theil Kupfer am untern, positiven Ende wieder oxydirt hat.

Zamboni hat einen eigenthümlich eingerichteten kleinen elektrischen Trog-Apparat angegeben, der aus Wasser und einem einzigen Metalle besteht, und eine sehr merkliche elektrische Wirksamkeit zeigt. Man stellt nämlich z. B. 50 Stück Uhrgläser neben einander, und legt auf den Boden eines jeden Glases eine runde Scheibe von Stanniol, von welcher ein schmales Streifchen Stanniol ausgeht, lang genug, um in das nächste Glas übergebogen werden zu können. Hierauf giesst man destillirtes Wasser in die Gläser, und ordnet diese so, dass die Stanniolstreifen nach einer Richtung hin gekehrt sind und die Gläser unter einander verbinden. Das letzte Glas in diesem kleinen Apparate zeigt, mit Hülfe des Condensators, sehr deutliche Spuren von elektrischer Ladung, und zwar so, dass die breitere Stanniolscheibe dem positiven Metalle, der schmälere Streifen aber dem negativen entspricht. Die Erklärung dieses, beim ersten Anblicke paradox erscheinenden Phänomens möchte wohl die sein, dass das Wasser im Contact mit den Zinnplatten durch Berührungs-Elektricität elektrisch geladen wird, wie in den gewöhnlichen Säulen, aber unendlich schwächer; und dass es dann auf seiner Oberfläche eine entgegengesetzte Elektricität annimmt. Das Verhältniss ist dann gerade so, wie bei einer bloss auf der einen Seite belegten und geladenen Glasplatte, welche, des Mangels der entgegengesetzten Belegung ungeachtet, dennoch Ladung annimmt. Die Stanniolstreifen dienen dabei nicht als Elektrici-

täts-Erreger, sondern bloss als leitende Verbindungen zwischen den nicht belegten Seiten des Wassers, und wirken um so besser, je schmäler sie sind. Zamboni fand, dass, wenn man etwas Kochsalz in dem dazu gebrauchten Wasser auflöst, die entladene Elektricität zwar schneller wieder hergestellt wird, aber schwächer ist, und dass bei Anwendung starker Auflösungen gar keine Elektricität entsteht.

Oersted hat bewiesen, dass mechanische Ungleichheiten bei verschiedenen Stücken des nämlichen Metalls schwache elektrische Wirkungen zwischen diesen Stücken hervorbringen können, als wären sie verschiedene Metalle. Wenn z. B. zwei Zinkscheiben von verschiedener Breite in eine schwach-saure Flüssigkeit hineingetaucht werden, so wirkt, wenn man sie in metallische Berührung bringt, die breitere Scheibe wie Kupfer gegen die weniger breite. Ist aber die Säure stark, oder ihre Wirkung durch Erwärmung verstärkt, so verhält sich die breitere Scheibe umgekehrt wie Zink gegen die schmälere, die dann wie Kupfer wirkt. Wenn von zwei gleichen Scheiben die eine durch vorheriges Eintauchen in eine Säure angefressen und rauh ist, so verhält sich diese wie Zink gegen die andere, deren glatte Oberfläche wie Kupfer wirkt.

Die verschiedenen Dimensionen der elektrischen Säule bringen, unter übrigens gleichen Umständen, auch verschiedene Wirkungen hervor. Diese Dimensionen beziehen sich 1) auf die Grösse der, von den entgegengesetzten elektrischen Metallen berührten Oberfläche der Flüssigkeit, und 2) auf die Anzahl der zusammengestellten Plattenpaare.

In demselben Verhältnisse, in welchem die Oberfläche der Flüssigkeit zunimmt, vermehrt sich auch die elektrochemische Wirksamkeit der Säule, d. h. ihr Vermögen, die Flüssigkeit zu zersetzen, das Feuerphänomen hervorzubringen u. s. w. Dagegen brauchen sich die Metalle, im Verhältnisse gegen die Flüssigkeit, nur auf einer sehr kleinen Oberfläche zu berühren; bei Säulen von kleinen Platten bedarf es daher nur eines Punkts, bei grösseren hingegen einer etwas grösseren Berührungsfläche, damit die zwischen den Metallen entladene Elektricität ungehindert übergeführt werden kann.

Man kann sich die Wirkung dieser Dimensionen leicht durch ein Beispiel versinnlichen. Wenn man zehn völlig

gleiche Säulen hat, und man lässt sie sämmtlich mittelst ihrer verschiedenen Leiter durch eine und dieselbe Portion Wasser sich entladen, so wird die Menge Sauer- und Wasserstoffgas, welche durch Zersetzung des Wassers von allen 10 Säulen entwickelt wird, auch zehnmal so gross, als von einer einzigen derselben sein. Lässt man hierauf die einzelnen Leitungen der gleichnamigen Pole zu einem einzigen verbinden, so wird (wenn man nicht den gemeinschaftlichen Leiter zu schwach macht) dasselbe erfolgen, und es ist klar, dass ein ganz gleicher Erfolg statt haben würde, wenn jede einzelne Platte eine zehnmal grössere Oberfläche hätte, und alle zehn Säulen eine einzige ausmachten. Man hat diess noch vollständiger auf folgende Art bewiesen: wenn z. B. 50 Paar Platten, jede von 16 Quadratzoll Oberfläche, bei ihrer Entladung etwa 2 Zoll eines sehr feinen Stahldrathes verbrennen, so werden von 32zölligen Platten 4 Zoll, von 64zölligen 8 Zoll Drath u. s. w. verbrannt.

Man hat Platten von mancherlei Dimensionen versucht, und immer gefunden, dass mit ihrer Grösse auch die Wirksamkeit zunimmt. Die grösste Batterie in dieser Hinsicht, die man bis jetzt kennt, wurde im Jahre 1812 von dem Engländer Children gebaut, und bestand aus 20 Paar Platten von 6 Fuss Länge und 2 Fuss 8 Zoll Breite. Die Hitze, die sie in ihrem Entladungspunkte gab, war unglaublich gross; ein mehrere Fuss langer Platindrath, womit sie entladen wurde, blieb fortwährend im Glühen.

Die zweite Dimension der Säule bezieht sich auf die Anzahl der Plattenpaare. Wenn man in dem oben gegebenen Beispiele von 10 gleichen Säulen alle 10 durch ihre entgegengesetzten Pole mit einander verbindet, so dass sie eine einzige, 10mal mehr Platten enthaltende Säule ausmachen; so ist diese Säule von weit stärkerer Kraft, als eine einzige von diesen zehn Säulen. Allein diese Kraft äussert sich nicht etwa vorzüglich stark in den chemischen Wirkungen, sondern vielmehr vornehmlich in denjenigen Erscheinungen, die sich auf die höhere Intensität der vertheilten Elektricität beziehen; so treibt sie z. B. die Kugeln des Elektrometers stärker aus einander, und giebt einen weit heftigeren Schlag, als eine einzige Säule mit 10mal grösseren Platten. Diesem allen liegt die Ursache zum Grunde, dass die Intensität der Ladung auf die oben gezeigte Art und Weise mit der Anzahl der Platten-

paare zunimmt, d. h. dass die Elektricität sich mit grösserer Kraft zu entladen strebt.

Wenn man die elektrischen Schläge dieser Säulen mit einander vergleicht, so findet man zwar, dass der Schlag der zehnfachen Säule stärker, als der einer einzigen Säule ist, weil das Gefühl auch von der Menge der Elektricität afficirt wird; aber ohne Vergleich gewaltsamer ist der Schlag, welchen die einzelnen durch ihre entgegengesetzten Pole mit einander in Verbindung gesetzten 10 Säulen geben, weil hier vorzüglich die Heftigkeit, womit die Entladung geschieht, auf das Gefühl wirkt. Indessen nimmt mit der Intensität auch die Menge der vertheilten Elektricität um etwas zu, jedoch in sehr geringem Verhältnisse. Gay-Lussac und Thenard haben durch Versuche ausgemittelt, dass die Grösse der elektrochemischen Wirksamkeit einer Säule, welche hauptsächlich von der Menge der Elektricität abhängt, in dem Verhältnisse der Cubikwurzeln von der Anzahl der Plattenpaare zunimmt. So werden, zur Verdoppelung der elektrochemischen Wirkung einer aus 64 Plattenpaaren bestehenden Säule, 512 Paar Platten erfordert, weil 64 der Cubus von 4, und 512 der Cubus von 8 ist, so dass daher die Anzahl der Platten 8mal grösser sein muss, wenn die elektrochemische Wirkung verdoppelt werden soll.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, 1) von der Veränderung, welche die Flüssigkeit in der Säule erleidet, und 2) von den physikalischen und chemischen Erscheinungen zu sprechen, welche bei Entladung der Säule hervorgebracht werden.

1) Die Veränderung der Flüssigkeit ist von höchst merkwürdiger Art. Schon oben ist erwähnt worden, dass während der elektrischen Entladung gewisse Bestandtheile zum positiven Metalle, andere zum negativen geleitet werden, und dass diess nach einer gewissen Ordnung erfolgt, so dass bei einfachen Körpern der Sauerstoff, bei zusammengesetzten aber die Säuren auf die positive Seite treten; auf der negativen Seite aber die einfachen brennbaren Körper, und von den zusammengesetzten alle diejenigen Oxyde sich ansammeln, welche mit Säuren Salze bilden können, und deren Radikale zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft, als der Wasserstoff, haben, wie z. B. Alkalien, Erdarten, die Oxyde des Zinks, Mangans, Ceriums u. m. a. Metalle. Bei einer Säule z. B., welche von Zink- und Kupferplatten, mit Pappscheiben,

die mit einer Auflösung von salpetersaurem Natron angefeuchtet sind, aufgebaut wird, sammelt sich auf der Kupferseite der Wasserstoff des Wassers, welcher in Gasgestalt entweicht, und das Natron des Salzes, welches in der Flüssigkeit zurückbleibt; auf der Zinkseite hingegen häuft sich der Sauerstoff des Wassers und die Säure des Salzes an; der Sauerstoff entweicht aber nicht als Gas, sondern verbindet sich mit Zink und Salpetersäure zu salpetersaurem Zinkoxyd. Sobald alles Alkali sich am Kupfer und alle Säure am Zink gesammelt hat, hört die Wirksamkeit der Säule auf; gewöhnlich nimmt die Wirksamkeit schon dann ein Ende, wenn das Zink sich mit einer dicken Oxydhaut überzogen hat, welche die Leitung unterbricht. In Trog-Apparaten, wo die Beweglichkeit der Flüssigkeit es verhindert, dass die bei der Entladung entwickelten Bestandtheile ruhig auf ihrer gehörigen Stelle bleiben, würde daher die Elektricität immer fortdauern, wenn nicht die Oxydation des Zinks, wodurch dieses Metall zuletzt einen Ueberzug bekommt, die Leitung unterbräche.

Ich habe bereits angeführt, dass die elektrischen Erscheinungen der Säule desto intensiver sind, je leichter sich die Flüssigkeit zersetzt, d. h. je weniger Kraft dazu erfordert wird, ihre Bestandtheile von einander zu trennen, und einen jeden nach seiner elektrischen Seite hin zu führen. Darum folgt, dass, wenn wir in dem angeführten Beispiele unsere Säule so aufbauen, dass wir statt des salzsauren Natrons eine Auflösung seiner Bestandtheile, nämlich: flüssige Salpetersäure und ätzendes Natron, anwenden, und diese Bestandtheile in einer solchen Ordnung mit den Metallen in Verbindung bringen, welche derjenigen Ordnung, worin sie sich beim Aufhören der Wirkung der Säule befinden, entgegengesetzt ist, d. h. wenn wir die Säule so aufbauen, dass Kupfer, Zink, Pappe mit ätzendem Natron, Pappe mit Säure, Kupfer, Zink u. s. f. auf einander folgen; — dass in diesem Falle die Säure weit leichter an die Zinkseite, das Alkali aber eben so leicht an das Kupfer treten kann, als wenn die Säure und das Alkali mit einander verbunden sind (und erst von einander geschieden werden müssen). Daher bringt auch eine Säule, auf diese Weise aufgebaut, eine ganz ungewöhnliche und weit grössere elektrische Wirkung hervor, als wenn sie mit einer Lösung von salpetersaurem Natron aufgestellt wird. Ihre Wirkung

nimmt indessen in dem Maasse ab, als Säure und Natron sich mehr und mehr verbinden, und wird, wenn beide sich völlig neutralisirt haben, bedeutend schwächer, dauert aber doch noch so lange fort, bis der grösste Theil der Bestandtheile der Flüssigkeit sich auf entgegengesetzten Wegen ausgeschieden hat, d. h. bis das Alkali an das Kupfer und die Säure an das Zink getreten ist. Noch belehrender lässt sich ein Versuch dieser Art mit der Röhrenbatterie Taf. I. Fig. 16. anstellen, wenn man das Alkali in den untern Theil der Röhre füllt, und dann die Säure behutsam darauf giesst, so dass sich beide nicht vermischen. Noch sichtbarer ist der Erfolg, wenn man beide Flüssigkeiten vorher mit etwas Rothkohltinktur färbt, wovon die Säure roth und das Alkali grün wird; so wie sich nämlich beide Flüssigkeiten alsdann durchdringen, so kommt auch auf den Stellen, wo sie einander neutralisiren, die blaue Farbe des Rothkohls wieder zum Vorschein.

Diese Art Säulen haben sonach zwei verschiedene Wirkungszeiten: 1) eine kräftigere, die bis zur Verbindung des Alkali's mit der Säure geht, in welcher die elektrische Entladung durch die gegenseitige Anziehung der Säure und des Alkali's unterstützt wird, und 2) eine schwächere, in welcher diese Anziehung der elektrischen Entladung entgegenwirkt, weil letztere erst die von der Säure und dem Alkali eingegangene Verbindung wieder zerstören muss, um beide Bestandtheile nach entgegengesetzter Richtung abzuleiten. Offenbar tritt bei unseren gewöhnlichen, mit Salzauflösungen aufgebauten Säulen nur diese letztere Periode ein, und das Schema für die wirksamste Säule bleibt daher: Kupfer, Zink, Alkali, Säure, K. Z. A. S. u. s. f.; und eine solche Säule fährt so lange zu wirken fort, bis folgende Ordnung: Kupfer, Zink, Säure, Alkali, eingetreten ist.

Baut man eine Säule gleich anfänglich in dieser letztern Ordnung auf, so ist sie zwar nicht schlechterdings unwirksam; allein ihre Wirkung ist doch höchst schwach und nicht anders, als wenn man blosses Wasser zum Anfeuchten der Papierscheiben anwendete. Dieses wird nämlich in seine Bestandtheile zerlegt, der Wasserstoff tritt an das Kupfer, der Sauerstoff aber verbindet sich mit dem Zink, und die Entladung hat auch ihren Fortgang, die Anwesenheit des Alkali's und der

Säure trägt aber nichts weiter dazu bei, als dass das Wasser dadurch etwas mehr leitend wird.

Die bisher beschriebenen elektrisch-chemischen Erscheinungen finden bloss bei fortdauernder Entladung der Säule statt. Unterbricht man diese, oder häufen sich die Elektricitäten unentladen in den Polen an, so geht weiter keine Veränderung in der Flüssigkeit vor. Könnte man die Pole in absoluter Isolirung erhalten, so würde auch die Flüssigkeit durchaus unverändert bleiben. Allein, da in jedem Augenblicke ein Theil der angehäuften Elektricitäten von der umgebenden Luft entladen wird, so bewirkt diess auch in der Flüssigkeit noch eine kleine Veränderung, und man findet das Zink selbst dann etwas angegriffen, wenn die Säule unentladen stehen bleibt. Es ist daher nicht die Entwickelung der Elektricität in der Säule, welche die elektrochemischen Erscheinungen hervorbringt, sondern diese entstehen bei der Entladung der Elektricität durch die leitende Flüssigkeit.

2) Die physikalisch-chemischen Phänomene, welche aus dieser Entladung hervorgehen, verdienen nicht weniger Aufmerksamkeit, als die vorhergehenden. Wenn man an dem einen Pole der Säule ein Kork-Elektrometer aufhängt, und den andern Pol isolirt, so stossen sich die Korkkugeln ab. Die Grösse dieser Wirkung hängt von der Anzahl der Plattenpaare, nicht von ihrer Grösse ab; auch kann man auf diese Weise verschiedene der gewöhnlichen Erscheinungen von elektrischer Attraction und Repulsion hervorbringen, wiewohl nur schwach.

Verbindet man beide Pole durch einen Metalldrath, so entsteht, bei einer gewissen Ladungs-Intensität, im Augenblicke der Entladung ein Funke. Man enthält ihn besser mit spitzen, als mit runden Ausladern, und seine Grösse steht im Verhältnisse mit der Grösse der Platten, d. h. er ist von einer geringen Anzahl grosser Plattenpaare sichtbarer, als bei Anwendung kleiner Platten. Dieser Funke wird auch erhalten, wenn man die Metalldräthe von beiden Polen in Wasser leitet und sie hier sich berühren lässt. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass in diesem Falle die Intensität der Elektricität so unendlich gering ist, dass das Wasser, ungeachtet es für stärkere Elektricität ein Leiter ist, dennoch in einem gewissen Grade Nichtleiter für dieselbe wird. Selbst in

in der Lichtflamme sieht man diesen Funken noch, und sein intensiver Glanz wird beim Durchfahren durch die Flamme nicht vermindert. Bedient man sich zum Auslader eines feinen Eisendraths, z. B. einer Klaviersaite von No. 10., so brennt die Spitze des Draths sogleich ab, unter Funkensprühen. Die lebhaftesten und hellsten Funken erhält man, wenn man die Säule durch unechtes Blattgold und Quecksilber, wovon jedes mit einem Pole in Verbindung gebracht wird, entladet.

Die Entladung der Säule bringt übrigens dasselbe Phänomen von Feuer und Wärme hervor, wie die gewöhnliche Elektricität. Der Funke entzündet ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas; und eine Säule aus Platten entzündet und bringt die Körper, durch welche sie entladen wird, zum Glühen, wenn deren Capacität zu klein ist, um die Elektricität so schnell zu entladen, wie sie erzeugt wird. Man kann auf diese Weise mittelst einer starken Säule, welche durch zwei Platindräthe entladen wird, diese im Berührungspunkte zusammenlöthen, im Augenblick der Entladung mehrere Ellen Stahldrath verbrennen, Kohle glühen u. s. w. Mit der grossen Säule des Königl. Instituts zu London kann man im Entladungspunkte zwei Stücke Kohle stärker, als durch irgend eine andere Art Verbrennung zum Glühen bringen, und das sogar in solchen Luftarten, in welchen keine Verbrennung statt findet. Wir sehen hieraus auf das Augenscheinlichste, dass die Elektricitäten, sobald sie aufhören, sich als vertheilte EE zu zeigen, sich als strahlendes Licht und Wärme offenbaren, oder doch diese hervorbringen. Mit Children's grosser Plattenbatterie hat man Metalle geschmolzen, die im Feuer unschmelzbar sind, z. B. Iridium.

Hare und Silliman haben mit dem oben erwähnten Deflagrator so hohe Temperaturen hervorgebracht, dass, als die Ausladung zwischen Kohlenspitzen geschah, die Kohle zu kleinen, glänzenden Kugeln zu schmelzen schien, wobei zugleich der sonderbare Umstand eintraf, dass auf der Kohle, die in Verbindung mit dem positiven Pol des Deflagrators war, sich kleine Theile von derselben absonderten, welche sich auf der negativen Spitze sammelten und sie verlängerten *).

*) Der Deflagrator oder Calorimotor soll nach Hare's und Silliman's Versuchen noch die bemerkenswerthe Eigenschaft zeigen,

Das Licht dabei war so stark, dass es die Augen nicht ertragen konnten, und es glich dem Sonnenlichte an Farbenlosigkeit und leuchtender Kraft.

Wenn man grosse Plattensäulen durch kleine Mengen von Flüssigkeit entladet, so werden diese erwärmt und gerathen zuletzt in's Sieden; wenn man z. B. eine Salzauflösung in ein kleines konisches Metallgefäss füllt, welches mit dem einen Pole in Verbindung steht, und dann ein dickes Metallstück, z. B. eine Kugel, welche den Umkreis des Gefässes nicht ganz ausfüllt, in die Auflösung bringt, so wird diese innerhalb weniger Minuten kochend heiss. Zu einem guten Gelingen dieses Versuches wird jedoch erfordert, dass die Säule sehr kräftig sei und die entladenden Metalle so viel Oberfläche, als möglich, haben, weil sonst die Elektricitäten nicht in hinreichender Menge in das Wasser eindringen und dieses nicht in's Kochen bringen können. Ist die Masse der Flüssigkeit gross, die Säule aber schwach, so wird jene von der Luft eben so schnell wieder abgekühlt, als sie erwärmt wird, und ihre Erwärmung ist daher unmerklich. Allein auch mit kleineren Säulen kann, nach De la Rive's Versuchen, in Flüssigkeiten Wärme erregt werden, wenn man die Flüssigkeit von einem baumwollnen Docht aufsaugen lässt, oder wenn man ein Stück Stengel von einer saftigen Pflanze nimmt, und die Poldräthe hineinführt. Die Flüssigkeit fängt dann bald zu kochen an, da, wo sie die Dräthe berührt. De la Rive leitet die stärkere Wärme-Entwickelung davon ab, dass der Durchgang der Elektricität, zufolge der Gegenwart des orga-

---

dass, wenn man ihn mit den ungleichnamigen Polen mit einem gewöhnlichen Trog-Apparate mit gleich grossen Platten, und mit derselben Flüssigkeit befeuchtet, zusammenstellt, er nicht die Wirksamkeit des Trog-Apparates vermehrt, welche allein hindurch geht wie durch jeden andern leitenden Körper; die Wirksamkeit des Deflagrators wird durch den Trog-Apparat gänzlich unterbrochen. Hare erklärt diess dadurch, dass er annimmt, dass in ungleichen Apparaten die Verbindungen von Elektricität und Wärme in einem un leichen Verhältniss entwickelt werden. Der gewöhnliche Apparat sollte nach Hare mehr von der erstern entwickeln, und der Deflagrator mehr von der letztern, deshalb gehe wohl die Wirksamkeit des Trog-Apparates durch den Deflagrator, aber nicht die des Deflagrators durch den Trog-Apparat.

nischen Körpers, in dessen Poren die Flüssigkeit aufgenommen ist, erschwert sei.

Wenn man von jedem Pole einer Säule einen isolirten Metalldrath zu den beiden Belegungen einer elektrischen Ladungsflasche führt, so wird diese augenblicklich mit der ganzen Intensität der Säule geladen, die Flasche mag übrigens klein sein, oder einer ganzen Batterie angehören. Van Marum fand, dass eine Säule von ganz kleinen Platten die grosse Batterie, welche zu der colossalen Elektrisirmaschine des Teyler'schen Museums gehört, augenblicklich bis zu dem eigenthümlichen Grade der Säule selbst lud, wozu sonst mehrere Umdrehungen jener kräftigen Maschine erfordert wurden. Hieraus sieht man, dass der Unterschied zwischen den Wirkungen der Reibungs- und Berührungs-Elektricität darin besteht, dass bei ersterer eine geringe Menge Elektricität von grosser Intensität, bei der letztern aber eine unendlich grosse Menge Elektricität von geringer Intensität wirksam ist.

Wenn es richtig ist, die Flüssigkeit bei der elektrischen Säule, wie das belegte Glas des Ladungsflasche, als geladenen Körper zu betrachten, so kann man annehmen, dieser Unterschied der Elektricität rühre davon her, dass die Flüssigkeit eine unendlich grössere Capacität für vertheilte Elektricität, als das Glas, besitze, und dass deshalb zur Ladung der Flüssigkeit bis zu einer geringen Intensität eine unendlich grössere Menge Elektricität erforderlich sei, als das Glas, vermöge seiner geringeren Capacität, zur Ladung erfordert. Dass aber die Intensität der Ladung nicht sehr gross werden kann, liegt darin, dass die Erregungs-Ursachen der Elektricität so geringe Intensität haben, die Ladung der Säule aber niemals intensiver werden kann, als die Ursache derselben ist.

Will man von der elektrischen Säule einen Schlag erhalten, so muss man die blossen Hände mit Wasser, am besten mit Salzwasser, anfeuchten, um die Oberhaut leitend zu machen, weil diese sonst so wenig leitet, dass sie sogar die Entladung der Säule verhindert. Man pflegt auch einen silbernen Löffel, oder einen Schlüssel, überhaupt ein grosses Metallstück in die feuchte Hand zu nehmen, weil die Stärke des Schlags zum Theil von der Grösse der Handfläche abhängt, welche mit dem Auslader in Berührung kommt. Am heftigsten fühlt man die Schläge, wenn man die Hände in zwei Schalen mit Salzwasser

eintaucht und jede dieser Schalen mit ihrem Pole in Verbindung bringt. Die Schläge sind nur im ersten Augenblick der Entladung fühlbar, und die Zuckungen hören bei fortdauernder Gemeinschaft mit den Polen auf; hat man aber Hautbeschädigungen, Neidnägel, überhaupt Stellen, wo die Nerven weniger von der Oberhaut bedeckt sind, so giebt ein fortwährendes Brennen auf diesen Stellen die Fortdauer der Entladung zu erkennen. Auch durch den Geschmack lässt sich diess erkennen, wenn man nämlich die Säule durch Hand und Zunge entladet, indem nach den ersten Zuckungen die Zunge durch ein geschmackähnliches Gefühl afficirt wird, und zwar selbst dann, wenn der Körper, den man zur Zunge führt, nur reines Wasser ist.

Diese Umstände beweisen, dass die Funken und Schläge bei der Entladung der elektrischen Säule daher rühren, dass, wenn die Pole der Säule isolirt sind, die Flüssigkeit zu einer höhern Intensität geladen wird, als die Berührung bei beständig fortwährender Entladung hervorzubringen vermag. Diess ersieht man auch daraus, dass man bei abnehmender Wirkung der Säule keinen Funken von einiger Stärke mehr von ihr erhält, wenn man sie nicht nach jeder Entladung eine Weile mit Isolirung der Pole ruhen lässt, wodurch die Ladung allmählig zu einer höheren Intensität gebracht wird.

Die chemischen Wirkungen der Entladung gleichen, mit geringem Unterschiede, denjenigen, welche zwischen jedem Plattenpaare vorgehen. Wenn man (Fig. 17. Taf. I.) eine Glasröhre an beiden Enden mit einem Korke verschliesst, und durch jeden Kork einen Metalldrath so tief in die Röhre hineinführt, dass die inneren Enden der Dräthe etwa $\frac{1}{8}$ Zoll von einander abstehen, dann die Röhre mit einer Flüssigkeit füllt, den oberen Kork mit einem Ableitungsrohre für die gasförmigen Stoffe versieht, und endlich jeden dieser Dräthe mit einem Pole der Säule in Verbindung bringt; so wird die Flüssigkeit in der Röhre auf dieselbe Weise zersetzt, als diess geschehen sein würde, wenn die Flüssigkeit zwischen den entgegengesetzten Metallen der Säule selbst eingeschlossen gewesen wäre, und man kann diesen Entladungs-Apparat wie ein neues Plattenpaar der Säule ansehen, durch welchen die Pole mit einander in Verbindung gebracht werden. Dabei kommt nicht einmal etwas auf die Beschaffenheit der Metall-

dräthe an, sie können aus einerlei, oder aus verschiedenen Metallen bestehen, und selbst in verkehrter Ordnung, d. h. gegen die Ordnung der in der Säule befindlichen Metalle, gegen einander gestellt werden; diess alles hat keinen Einfluss, weil die intensive Ladung der Säule diese kleinen Hindernisse überwindet. Es zeigt sich dabei dieselbe Zerlegung der Flüssigkeit, die wir oben erwähnten, nur auf eine mehr in die Augen fallende Weise. Ist nämlich die Flüssigkeit blosses Wasser, so entsteht am — Drathe ein Strom von Wasserstoffgas, am + Drathe aber, wenn er aus Gold oder Platin besteht, ein Strom von Sauerstoffgas; beide Gasarten können in einem kleinen Apparate (Fig. 18. Taf. I.) unter kleinen Glasglocken, eine jede unvermischt mit dem vorher mit ihr verbunden gewesenen Bestandtheile, aufgefangen werden. Besteht der + Drath nicht aus Gold oder Platin, sondern aus einem leicht oxydirbaren Metalle, z. B. Kupfer, so senken sich von seiner Oberfläche immer mehr zunehmende Wölkchen von Kupferoxyd nieder, welches dadurch entsteht, dass der Sauerstoff, statt Gasgestalt anzunehmen, sich mit dem Kupfer verbindet. Ist hingegen die Flüssigkeit Schwefelsäure, so wird am — Drathe Schwefel abgesetzt, und am + Drathe Sauerstoffgas entwikkelt. War die Flüssigkeit ein Salz, so sammelt sich am — Drathe, ausser dem Wasserstoffgase, welches entweicht, auch das Alkali oder die Erdart, mit einem Worte, die Basis des Salzes, während um den + Drath herum das Sauerstoffgas entweicht und die Säure des Salzes sich ansammelt; dabei bleiben beide an ihrem Drathe in freiem Zustande. Wenn der positive Drath nicht aus Gold oder Platin besteht, so wird er durch den ausgeschiedenen Sauerstoff des Wassers oxydirt, und dieses Oxyd bildet mit der Säure des Salzes ein Metallsalz. Enthält die Flüssigkeit selbst ein Salz eines Metalles, welches bedeutend geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als der Wasserstoff des Wassers besitzt, so wird das Wasser gar nicht, sondern nur das Metall zerlegt, und zwar auf die Weise, dass der Sauerstoff des Metalloxyds nebst der Säure an den + Drath geht, das Metall aber nach dem — Drath, wo es metallisch ausgeschieden wird, und zwar oft krystallisirt.

Aus allem diesen ersieht man daher, dass bei den Entladungen durch eine Flüssigkeit Sauerstoff und Säuren vom

negativen Pole abgestossen und vom positiven angezogen werden. Hierbei werden die Verwandtschaften der Körper überwunden, die stärksten chemischen Banden gelöst und die Körper in ungebundenen Zustand versetzt. Nicht alle Körper werden mit gleicher Leichtigkeit zerlegt, und im Allgemeinen um so weniger leicht, je mehr sie mit Wasser verdünnt sind. Körper, welche durch kleine Säulen in der Regel keine Zersetzung erleiden, z. B. Kali und Phosphorsäure, werden durch grosse Plattensäulen leicht zerlegt, wenn man sie mit dem geringsten Wassergehalte anwendet, so dass es vielleicht keine chemische Verwandtschaft giebt, die nicht in dem Wirkungskreise einer hinreichend kräftigen elektrischen Säule aufgehoben und überwunden werden könnte. Auf einer andern Seite können diese Wirkungen so weit gehen, dass ein fester Körper, z. B. ein Metall, wenn es durch Berührung mit einem andern elektrisch geworden ist und von einer chemisch darauf wirkenden Flüssigkeit umgeben wird, ganz andere Verwandtschaften äussert, als wenn es für sich allein eingetaucht wird. Das negative elektrische Metall verhält sich in jenem Falle wie ein Metall, dessen Verwandtschaften viel schwächer oder ganz aufgehoben sind; während dagegen das positive viel stärkere Verwandtschaften, als in seinem gewöhnlichen Zustande, zu haben scheint. Befestigt man z. B. auf ein frisch abgefeiltes Stück Zink ein blankes Stück Kupfer und senkt beide in eine Kochsalzlösung, so oxydirt sich das Zink so rasch, als wenn es weit stärkere Verwandtschaft als gewöhnliches Zink besässe, das Kupfer dagegen bleibt unverändert, da es doch für sich sehr schnell in Salzwasser angegriffen wird. Dieser Umstand ist es, von welchem Davy eine so schöne Anwendung zur Bewahrung der Kupferbekleidung der Schiffe gemacht hat.

Da diese Erscheinungen schwerlich statt haben könnten, wenn nicht die chemischen Verwandtschaften, im Ganzen genommen, als Wirkungen elektrischer Kräfte zu betrachten wären, so liegt in der vollkommenen Entwickelung dieses Gegenstandes der Schlüssel zur Theorie der Chemie.

Der Umstand, dass die Bestandtheile des Wassers nach der Zerlegung sich von einander trennen und jeder von ihnen um den entsprechenden Drath sich sammelt, und zwar selbst dann, wenn die Dräthe weit von einander abstehen,

oder gar z. B. durch einen vegetabilischen oder animalischen Stoff von einander getrennt sind, war anfangs schwer zu erklären, zumal da keiner dieser gasartigen Bestandtheile in einer bemerkbaren Menge in Wasser löslich ist. Wenn man z. B. eine Glasröhre AD (Fig. 19. Taf. I.) an dem einen Ende mit einer feuchten Blase zubindet, sie zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser anfüllt, dann in ein anderes Gefäss mit Wasser eintaucht, in dieses letztere einen Drath C hineinbringt, und in das Wasser der Glasröhre ebenfalls einen Drath steckt, so wird der positive Drath Sauerstoff, der negative aber Wasserstoff entwickeln, ungeachtet beide Wasserportionen durch die Blase von einander getrennt sind; diese Trennung ist indessen bloss scheinbar, weil das Wasser die Blase erweicht, ihre Zwischenräume ausfüllt, und daher in beiden Gefässen ein zusammenhängendes Ganze ausmacht.

Die Wanderung der Bestandtheile nach ihren verschiedenen Polen ist nicht mehr schwer zu begreifen, seitdem man darüber im Klaren ist, dass dazu ein ununterbrochener Zusammenhang der Flüssigkeit unumgänglich erfordert wird. Es sei AB (Fig. 20. Taf. I.) der + Drath einer Säule, und BC der — Drath; der Zwischenraum zwischen beiden sei mit Wasser angefüllt, welches wir uns aus Sauerstoff- und Wasserstoff-Atomen zusammengesetzt denken, und die wir mit Kugeln bezeichnen wollen; die obere Reihe der Kugeln gehöre dem Wasserstoff, die untere dem Sauerstoff an. Wenn die Säule noch nicht wirksam ist, stehen die Kugeln wie in Fig. 20.; fängt sie aber an zu wirken, und der + Drath stösst den Wassertoff ab und zieht den Sauerstoff an, so wie der — Drath diesen abstösst und den Wassertoff an sich zieht; so muss dann die Reihe der Wasserstoffkügelchen sich nach dem — Drathe, die Reihe der Sauerstoffkügelchen aber nach dem + Drathe hin bewegen, und die blosse Ansicht der Figur 21. ist hinreichend, zu zeigen, dass kein Wasserstoff oder Sauerstoff eher, als an dem entsprechenden Drathe frei werden kann, und dass das zwischen beiden Dräthen befindliche Wasser stets unzerlegtes Wasser bleiben muss. Es liegt am Tage, dass die Erklärung dieselbe bleiben muss, wenn man die obere Reihe der Kugeln Metall, Alkali oder Erde, und die untere Reihe Sauerstoff oder Säure nennen will.

Die Gestalt, welche dabei die frei werdenden Körper annehmen, hängt nicht von der Elektricität ab, sondern wird durch ihre chemische Natur bestimmt; gasförmige entweichen als Gas; unlösliche werden gefällt, und lösliche bleiben in der Flüssigkeit um den entladenden Leiter herum zurück.

Ein Umstand von Wichtigkeit, den ich noch nicht berührt habe, ist der, dass die Metalle, die zur Entladung einer elektrischen Säule gedient haben, und während der Entladung auf einer oder auf beiden Seiten von einer, die EE ebenfalls ausladenden Flüssigkeit umgeben waren, noch eine Zeit lang nachher, selbst ausser dem Kreise der Säule, einen gewissen Zustand von Polarität behalten, der zwar nicht auf das Elektrometer zu wirken vermag, sich aber durch chemische Wirkungen und Erscheinungen von Berührungs-Elektricität zu erkennen giebt. Schon längst hatte man manche davon abhängende Wirkungen beobachtet, allein erst durch De la Rive die wahre Bedeutung dieser Erscheinung kennen gelernt. Dieser Zustand entsteht nicht augenblicklich, und erfordert einige Zeit, um zu seinem Maximum zu gelangen. Er verschwindet allmählig von selbst wieder, kann aber nicht durch Berührung mit andern leitenden Körpern zerstört werden. Er dauert um so länger, je länger die Ausladung dauerte, und bleibt von einigen Stunden bis zu mehreren Tagen. Man nehme z. B. zwei Röhren wie Fig. 17. Taf. I., verbinde sie durch einen einzigen Metalldrath, der also in der einen Röhre positiver, und in der andern negativer Leiter ist, und lasse nun einige Stunden lang eine kräftige elektrische Säule sich durch diese Röhre entladen, so wird jener Metalldrath nachher polarisch, und seine beiden Enden bringen nicht nur verschiedene Erscheinungen von Berührungs-Elektricität hervor, sondern äussern auch, so lange dieser Zustand dauert, verschiedene chemische Verwandtschaften. Zerschneidet man den Drath in zwei Stücke, so findet man auch diese polarisch, aber viel schwächer als der ganze Drath. Das Herausnehmen des Drathes aus der Flüssigkeit und Abwischen desselben äussert keinen Einfluss auf seine Eigenschaften, eben so wenig wenn man ihn umbiegt und seine beiden Polenden mit einander in Berührung bringt. Aber wenn man zwischen diese eine dünne Schicht einer leitenden Flüssigkeit bringt, so wirken sie wie ein einziges

elektrisches Paar, und der polarische Zustand wird schnell zerstört. Auch solche Dräthe werden polarisch, die mit einem Ende an dem Pole der Säule befestigt sind und mit dem andern in die leitende Flüssigkeit tauchen. Ritter construirte eine Säule aus Platten von einem einzigen Metalle und mit einer Flüssigkeit; sie war nicht elektrisch; nachdem er aber durch diese Säule eine andere elektrische Säule einige Stunden lang sich hatte entladen lassen, zeigte sich die erstere Vorrichtung, nach der Trennung von der Säule, in eine selbstthätige Säule umgewandelt, welche Ritter eine Ladungssäule nannte. Die Ursache dieser fortdauernden Wirkung blieb räthselhaft, so lange man von dem in Rede stehenden polaren Zustande noch keine Kenntniss hatte. Marianini zeigte, dass die in der Ladungssäule angewandte Flüssigkeit mit einer anderen, frischen vertauscht werden, und dass man die Metallscheiben reinigen kann, ohne dass die wieder aufgebaute Säule dadurch ihren elektrischen Zustand verliert. Diese Erscheinung von entstehender und fortdauernder elektrischer Polarität in einem guten elektrischen Leiter ist sehr auffallend, scheint aber mit dem über das Verhältniss der Elektricität zur Verwandtschaft Gesagten im engsten Zusammenhange zu stehen.

Ein solcher polarer Zustand entsteht wohl ohne Zweifel auch in flüssigen Leitern; aber zufolge der leichten Beweglichkeit der Atome wird er darin wieder so leicht zerstört, dass er nicht bemerkbar ist, wenn nicht zugleich eine bleibende chemische Trennung der aufgelösten Stoffe statt gefunden hat, wo er dann sehr merkbar wird.

An die schon beschriebenen Erscheinungen reihen sich noch einige andere an, die ich hier anführen werde, und deren Ursache uns nicht so klar vorliegt, als wohl zu wünschen wäre, die aber offenbar mit der elektrisch-chemischen Natur der wirkenden Körper im Zusammenhange stehen.

Auf den Boden einer Schale giesse man reines, destillirtes Quecksilber, und darüber eine Flüssigkeit, in welche die Entladungsdräthe einer mässig starken elektrischen Säule eingeführt werden, ohne aber das Quecksilber zu berühren. Dieses geräth hierbei in eine rotirende Bewegung, deren Schnelligkeit und Richtung von der Natur der Flüssigkeit, und zum Theil von der Wirksamkeit der Säule abhängt. Besteht die Flüssigkeit aus einer der stärkeren Säuren und ist sie zugleich

concentrirt, so bewegt sich das Quecksilber mit äusserster Schnelligkeit, und seine Richtung geht unter und zwischen den Dräthen vom negativen Pole zum positiven. Ist dagegen die Flüssigkeit ein Alkali, so bleibt das Quecksilber in Ruhe; fügt man aber alsdann ein elektropositives Metall, z. B. Kalium oder Zink, zum Quecksilber, so fängt es an, sich von der positiven nach der negativen Seite hin zu bewegen. Ein Milliontheil vom Gewichte des Quecksilbers Kalium oder $\frac{1}{100000}$ Zink ist hinreichend, eine bemerkbare Wirkung hervorzubringen. Auch Zinn und Blei sind nicht ohne Wirkung. Hieraus geht auch hervor, dass, bei Anwendung von Säure, die geringste Einmischung eines dieser Metalle im Quecksilber seine Bewegung verhindert.

Diese Erscheinungen wurden zuerst von Erman beobachtet und nachher von Herschel d. J. näher untersucht. Pfaff entdeckte noch andere, auf gleichen Gründen beruhende Bewegungen, deren Beschreibung ich hier übergehe, da sie zu sehr in's Einzelne führen würden. Er zeigte, dass dabei Quecksilber unentbehrlich ist, und dass weder Silber noch Gold, auf gleiche Weise angewendet, ähnliche Bewegungen hervorbringen.

Wenn man, nach Beobachtungen von Runge, auf Quecksilber eine Kochsalz-Lösung giesst, und auf ersteres ein Stückchen von einem Salzkrystalle eines leicht reducirbaren Metalles, z. B. von Kupfervitriol, fallen lässt, indem man zu gleicher Zeit das Quecksilber mit einem positiven Metalle, z. B. Eisen oder Zink, berührt, so geräth das Krystallstückchen in eine lebhafte Bewegung, ähnlich einem schnell hin- und herlaufenden Insekte, was so lange anhält, als die Berührung mit dem positiven Metalle fortdauert, und bis der Kupfervitriol ganz aufgelöst und verschwunden ist. Am schönsten werden diese Bewegungen, wenn man Quecksilber nimmt, welches ein wenig Zink aufgelöst enthält, darüber eine gesättigte Auflösung von Quecksilberchlorid in Wasser giesst, und auf das Quecksilber einen Splitter festes Chlorid fallen lässt. Dieses geräth dadurch in eine äusserst lebhafte Bewegung, die erst mit seiner Zersetzung und völligen Verschwinden aufhört. Nicht mit allen Salzlösungen entstehen diese Bewegungen auf dem Quecksilber, sie entstehen aber immer, wenn man den negativen Pol einer elektrischen Säule mit dem Queck-

silber, und den positiven Pol mit der Salzlösung durch Metalldräthe in Verbindung setzt. Der Salzkrystall setzt unaufhörlich von seinem Metalle an das Quecksilber ab und scheint davon zurückgestossen zu werden, wodurch die Bewegung bedingt wird. Legt man ein kleines Stückchen Kalium auf die Oberfläche von angehauchtem, feuchtem Quecksilber, so entstehen, aus gleicher Ursache, ähnliche Bewegungen.

Runge hat ausserdem noch folgende, durch Elektricität hervorgebrachte Bewegungs-Phänomene entdeckt: Tropft man auf Quecksilber gewöhnliches ausgefälltes Scheidewasser, das mit seinem gleichen Volumen Wassers verdünnt ist, so breitet sich der Tropfen über die Quecksilber-Oberfläche aus; berührt man aber mit einem Eisendrathe gleichzeitig das Quecksilber und die Säure, so springt die letztere augenblicklich um den Eisendrath zusammen und das Quecksilber geräth in eine zitternde Bewegung. Aendert man den Versuch dahin ab, dass man in eine zwei Linien weite, in Gestalt eines U gebogene Glasröhre Quecksilber bis fast zur halben Höhe der Schenkel schüttet, und darüber in den einen Schenkel Salpetersäure von der genannten Verdünnung giesst, in den andern Schenkel aber in das Quecksilber einen Eisendrath stellt, während ein zweiter in den ersten Schenkel in die Säure, in einigem Abstande von der Quecksilberfläche, gesenkt wird, so springt, wenn man die beiden Dräthe ausserhalb der Röhre in Berührung bringt, das Quecksilber unter der Säure $\frac{1}{2}$ Linie weit herunter, erhöht sich also um eben so viel im anderen Schenkel; sobald die Dräthe getrennt werden, fällt es zurück. Befinden sich auf der Quecksilberoberfläche einige Blasen, so gerathen diese beim jedesmaligen Schliessen der Kette in eine Bewegung, die auch eine horizontale Richtung in der Bewegung des Metalles anzeigt, und die dunkle Lösung von salpetrigsaurem Eisenoxydul, die allmählig auf das Quecksilber niedersinkt, wird beim jedesmaligen Schliessen mit Heftigkeit davon in die Höhe geworfen; sobald Gasentwickelung am Eisen entsteht, ist diese Erscheinung beendigt. Sie lässt sich durch keine andere Säure hervorbringen. — Bringt man in ein Uhrglas einen Tropfen Quecksilber, übergiesst denselben mit einer gesättigten Auflösung von Quecksilber in kalter Salpetersäure, und berührt ihn alsdann mit einem Zinkdrath, so geräth das

Quecksilber in eine ganz heftige Bewegung, springt hoch am Zink hinauf und fällt wieder zurück, und fährt damit so lange fort, bis das Zink aufgelöst oder das Quecksilber aus der Auflösung gefällt ist. Nimmt man ein Gefäss mit einer kleinen Erhöhung des Bodens in der Mitte, um welche das eingegossene Quecksilber einen Ring bildet, und legt unter die erwähnte Auflösung ein Stückchen Zink auf das Quecksilber, so geräth letzteres in eine rotirende Bewegung mit einer Geschwindigkeit, die bis zu 30 Umdrehungen in der Minute geht. Dieser Versuch gelingt mit keinen andern Metallen als mit Zink, und nur mit salpetersaurer Quecksilberoxydul-Lösung. Eine Amalgamirung des Quecksilbers mit $\frac{1}{400}$ Zink hebt sogleich die Erscheinung auf. Andere im Quecksilber aufgelöste Metalle sind im Verhältniss ihrer geringen elektropositiven Eigenschaften weniger hinderlich. Kupfer, Gold, Silber u. a., im Quecksilber aufgelöst, hindern die Erscheinung nicht.

Ehe ich die Berührungs-Elektricität verlasse, will ich in der Kürze noch eine andere Erscheinung erwähnen, die ich an keiner andern Stelle habe berühren können. Man hat gefunden, dass manche Körper, unter gewissen Umständen, nur Eine von den beiden Elektricitäten durchlassen, die andere aber isoliren. Man nennt sie unipolare Leiter. Gut ausgetrocknete Seife z. B. leitet die positive Elektricität, isolirt aber die negative. — Die Flamme des brennenden Phosphors leitet die negative E und isolirt die positive. Diese Phänomene zeigen sich indessen nicht eher, als bis man mit solchen Körpern die elektrische Säule zu entladen versucht, wo man findet, dass sie diese nicht entladen, ungeachtet sie sonst die Elektricität ziemlich gut, und die eine Elektricität eben so leicht, wie die andere leiten. Wenn man daher zwei Dräthe, die mit den beiden Polen der Säule in Verbindung stehen, in ein gehörig isolirtes Stück wohl getrockneter Seife dergestalt hineinsteckt, dass ihre Enden in einem geringen Abstande einander gegenüber stehen; so wird die Säule nicht entladen, und wenn man an den Polen Elektrometerkugeln aufgehängt hat, so behalten diese ihre Divergenz bei, als ob keine Verbindung zwischen den Polen statt fände. Wenn man hingegen die Seife mit einem Metalldrathe in Berührung, und diesen mit dem Erdboden in

Verbindung bringt, so wird die Elektricität des positiven Pols abgeleitet, und seine Elektrometerkugeln fallen zusammen; dabei steigt aber die elektrische Intensität des negativen Pols auf ihr Maximum, und die Elektrometerkugeln stossen hier einander mehr, als vorher, ab. Macht man diesen Versuch mit der Flamme des brennenden Phosphors, oder mit dem, von einem am Dochte einer Weingeistlampe glühenden Platindrathe aufsteigenden Dampfe (wobei ebenfalls eine Säure gebildet wird), so ist der Erfolg auf die Weise umgekehrt, dass der + Pol auf sein Maximum gesteigert wird.

Diese Erscheinungen gehören zu den noch nicht erklärten Gegenständen der Elektricitätslehre, und zwar deshalb, weil man noch nicht einzusehen vermocht hat, warum diese unipolaren Leiter der einen Elektricität einen leichteren Durchgang zum Erdboden, als zu einem Körper gestatten, welcher die entgegengesetzte Elektricität im Ueberschuss enthält und sich zu neutralisiren strebt. Man hat gefunden, dass die meisten Körper bis zu einem gewissen Grade unipolare Leiter sind, wiewohl sich diess grösstentheils nicht ohne Schwierigkeit bemerken lässt; und dass diese Unipolarität mit ihren elektrochemischen Eigenschaften in gewissem Verhältnisse steht, so dass sie diejenige E, die sie durch Berührung gewöhnlich annehmen, leiten, die entgegengesetzte aber isoliren. Die Alkalien und Seife sind folglich unipolare Leiter für die + E, Säuren hingegen und die Phosphorflamme für — E. Lässt man die Flamme eines Körpers, der ein Alkali bildet, z. B. des Kaliums, oder eines Körpers, der vielen Wasserstoff enthält, zwischen zwei gleichen Metallkugeln brennen, die mit entgegengesetzten Elektricitäten elektrisirt sind; so zieht sich die Flamme nach der negativen Kugel; der grösste Theil des Rauches setzt sich daran fest, und die Kugel wird erhitzt, während die andere kaum warm wird. Dagegen zieht sich die Flamme solcher Körper, welche Säuren bilden, z. B. des Phosphors, Schwefels u. s. w., nach der positiven Kugel, welche mit Rauch überzogen und erhitzt wird.

Die Entdeckung der Berührungs-Elektricität und ihrer Wirkungen ist, in Hinsicht ihres Einflusses auf die Entwickelung aller Theile der Naturkunde, vielleicht eine der wichtigsten, welche der menschliche Scharfsinn jemals gemacht hat. Wenn man überlegt, was seit ihrer Entdeckung schon

jetzt aus der chemischen Philosophie geworden ist, und sich erinnert, dass man noch vor 35 Jahren keine Ahnung davon hatte; so kann man sich Glück wünschen, in einem Zeitalter geboren zu sein, in welchem das menschliche Geschlecht mit schnelleren Schritten, als jemals, seiner geistigen Vervollkommnung entgegenschreitet.

Den ersten Anlass zu diesen Entdeckungen gab eine ganz gewöhnliche elektrische Erscheinung. Aloys Galvani, Professor der Anatomie zu Bologna, liess einige Zöglinge sich im Zergliedern von Fröschen üben, und als einer von ihnen zufällig einen Funken von einer in der Nähe stehenden Elektrisirmaschine erhielt, fingen die Muskeln des Frosches unter dem Messer des Zergliederers an zu zucken. Galvani fasste diese Erscheinung auf und beschloss, näher zu untersuchen, welche Belehrung man aus dieser unerwarteten und ungewöhnlichen Empfindlichkeit der Nerven eines todten Frosches für Elektricität ziehen könne, wenn dieselben zu Elektroskopen für atmosphärische Elektricität angewendet würden. Zum Behuf eines solchen Versuches, schnitt er ein Stück Rückenmark nebst den damit zusammenhängenden unteren Extremitäten eines Frosches aus, zog hierauf einen Kupferring durch das Rückenmark, und bemerkte, nachdem er mit dieser Vorrichtung längere Zeit Beobachtungen über die Elektricität der Atmosphäre gemacht hatte, ganz zufällig, dass ein zerschnittener und mit einem Haken zum Aufhängen versehener Frosch, als er auf ein Gefäss von verzinntem Eisenbleche gelegt wurde, Zuckungen bekam, die sich immer wiederholten, so oft der Haken, wenn er von dem Bleche aufgehoben worden, dieses wieder berührte. — Galvani fand bald nachher, dass, wenn man zwei verschiedene Stellen eines so präparirten Frosches mit zwei verschiedenen Metallen belegte, stets Zuckungen in dem Frosche entständen, sobald die Metalle sich berührten oder mittelst eines Metalldraths verbunden würden, und dass Zink und Silber diese Erscheinung besser als andere Metalle hervorbrächten. Nun war die Entdeckung gemacht. Galvani machte im Jahre 1791 seine Versuche in einer Druckschrift bekannt, und nannte den wirkenden Stoff animalische Elektricität. Sein Wunsch, aus dieser Entdeckung für seine Hauptwissenschaft Nutzen zu ziehen, verleitete ihn zu mancherlei

physiologischen Theorien, die aber bald wieder in Vergessenheit geriethen.

Während des folgenden Jahrzehnds wurde von vielen achtungswerthen Naturforschern eine so grosse Anzahl von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt und beschrieben, dass eine Sammlung derselben ziemlich eine kleine Bibliothek ausmachen würde. Man richtete seine Aufmerksamkeit dabei vorzüglich auf Physiologie, und fing an, den Stoff, welcher die Zuckungen in dem präparirten Frosche hervorbrachte, als ein eigenes, mit der Elektricität analoges, feines Fluidum zu betrachten, welches man Galvanismus nannte, welchen Namen die Berührungs-Elektricität noch jetzt oft führt. Die Chemie hatte dis dahin noch keinen Nutzen aus dieser Entdeckung gezogen, und konnte damals die Umschaffung noch nicht ahnen, die für sie daraus hervorgehen würde.

Im Jahre 1800 trat Alexander Volta mit der Entdeckung der elektrischen Säule auf, und nach Verlauf eines halben Jahres gab es wohl kaum einen Naturforscher mehr, welcher nicht Volta's erstaunenswürdige Erfindung durch eigene Erfahrungen bekräftiget gefunden hätte. Volta beschrieb die Säule als eine elektrische Vorrichtung, in welcher die Elektricität durch gegenseitige Berührung verschiedenartiger Metalle hervorgebracht würde. Die Meinungen darüber waren getheilt, weil man nicht einig darüber war, ob der in der Säule wirkende Stoff, der Galvanismus, Elektricität sei oder nicht. Man kam indessen bald darüber zur Gewissheit, nämlich auf die Weise, dass man zwei elektrische Ladungsflaschen zu gleicher Intensität lud, und zwar die eine durch eine starke elektrische Säule, und die andere durch eine gewöhnliche Elektrisirmaschine; wobei man fand, dass ihre entgegengesetzten Belegungen einander entladeten. — Ueber die Ursachen der elektrischen Ladung der Säule war man dagegen lange im Streite. Die fast bis in's Unendliche verschiedene Wirksamkeit der Säule bei Anwendung verschiedenartiger Flüssigkeiten, die insonderheit beim Gebrauch der Salpetersäure am stärksten ist, gab Anlass zu der Vermuthung, dass eine andere Ursache, als die Berührung, hier wirke, und dass vornehmlich die Oxydation des einen Metalls als *primum movens* der Elektricität zu betrachten sei, da die Erregung derselben in dem Maasse zunehme, wie die Oxydation stärker

werde. Eine grosse Anzahl von Naturforschern sah daher die Elektricität der elektrischen Säule als eine Folge von der Oxydation des Zinks, und diese als eine nothwendige Bedingung an, ohne welche diese Elektricität nicht statt finden könne. Volta und mehrere andere Naturforscher traten mit kräftigen Beweisen gegen diese Idee auf; völlig entschieden aber wurde die Sache wohl erst durch eine Reihe von Untersuchungen von Humphry Davy, worüber er der Königl. Societät zu London im November 1806 einen Bericht erstattete, der zu den vortrefflichsten Abhandlungen gehört, welche jemals die Theorie der Chemie bereichert und erweitert haben.

Ungeachtet die endliche Erforschung der Wahrheit so viel Mühe kostete, so können wir sie doch jetzt durch ganz einfache Versuche ausser Zweifel setzen. Ein solcher Versuch ist folgender: Man giesse auf den Boden eines jeden Bechers der Batterie Taf. I. Fig. 16. ätzende Kalilauge, auf diese aber Salpetersäure, jedoch mit der Vorsicht, dass sich beide Flüssigkeiten nicht vermischen. Das Zink steht nun im Alkali, und das Kupfer in der Säure, von welcher es nach und nach oxydirt und aufgelöst wird, ohne dass aber das Zink vom Alkali angegriffen wird. Wäre nun die Oxydation das *primum movens* der Elektricität, so würde bei Entladung der Säule der Kupferpol positiv und der Zinkpol negativ sein, d. h. die Metalle würden die umgekehrten EE besitzen. Lässt man aber die Säule sich wirklich entladen, so hört die Oxydation des Kupfers in der Säure augenblicklich auf, das Zink oxydirt sich sichtbar im Alkali, und der Zinkpol wird, wie gewöhnlich, positiv. Daraus folgt augenscheinlich, dass nicht die Oxydation, sondern die Berührung der Metalle die wahre Ursache der Elektricitäts-Entwickelung in der Säule sei.

Indessen ist hier noch zu erwähnen, dass Aug. de la Rive, durch sehr geschickt ausgeführte Versuche, Volta's Ansicht, dass die Berührung zwischen ungleichen Körpern die erste Ursache der elektrischen Erscheinungen sei, umzustürzen suchte, indem er beweisen wollte, dass die chemische Reaction, vorzüglich die Oxydation des anderen Metalles, die Ursache der Elektricität und nicht eine Wirkung derselben sei. Er vernachlässigte aber dabei zu sehr, die Entwickelung von Contacts-Elektricität, die zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten entsteht, mit in Anschlag zu bringen, und im Allgemeinen deter-

determinirte bei seinen Versuchen die letztere die elektrische Vertheilung mit grösserer Kraft und in entgegengesetzter Ordnung, als man aus der Berührung fester Körper erwarten sollte. Wäre die chemische Reaction die Ursache der elektrischen Erscheinungen der Säule, so ist es klar, dass bei Entladung der letzteren die elektrische Kraft nicht den gewöhnlichen Gang der chemischen Reactionen überwinden oder verändern könnte, wie wir doch sehen, dass es in einem bewundernswürdigen Grade geschieht; und es ist nothwendig, dass die Erklärung der Elektricitäts-Erregung in der Säule, wenn sie als richtig soll gelten können, mit der Erklärung der bei Entladung der Säule entstehenden Wirkungen der Elektricität in vollkommenem Einklang stehe, was nicht der Fall sein könnte, wenn die Elektricitäts-Erregung von den chemischen Reactionen bedingt würde. Ausserdem hat Pfaff gezeigt, dass Erscheinungen von Berührungs-Elektricität eben so gut in trockenen und von oxydirenden Körpern ganz freien Gasen, z. B. in Wasserstoffgas und Stickgas, statt finden, und Marianini hat gezeigt, dass in Ritter's sogenannter Ladungssäule (pag. 121), in welcher die Erscheinungen wie in einer gewöhnlichen Säule, aber nur zwischen einer Flüssigkeit und einem Metall, vor sich gehen, das Metall zuvor eine elektrische Polarität bekommen hat, welche es eine Zeit lang behält, und wodurch die chemischen Veränderungen in der Flüssigkeit auf der einen und der Ladungszustand der Säule auf der anderen Seite bedingt werden. Er giebt sogar an, dass Silber, in Folge des pag. 120 erwähnten, für einige Zeit darin fixirten, elektrischen Zustandes, so elektropositiv gemacht werden könnte, dass es während dieses Zustandes mit Zink und einem feuchten Leiter in diesem letzteren solche chemische Reactionen hervorbrachte, dass es sich wie das positive, und das Zink wie das negative Metall verhielt. Ist dieses Verhalten richtig beobachtet, so steht es in geradem Gegensatz mit den Resultaten, zu denen de la Rive's Versuche führen sollten. — Endlich will ich auch eines Versuches von Fechner erwähnen, der mir in dieser Hinsicht entscheidend zu sein scheint. Eine elektrische Säule von 20 bis 25 Paaren aus Zink, Kupfer, feuchtem Leiter, Zink, Kupfer etc. wurde so aufgestellt, dass das Kupferende nach unten lag und mit der Erde in leitende Verbindung ge-

setzt wurde. Das Zinkende hingegen war isolirt und bekam dadurch positive Elektricität im Zustande der Tension. Wenn dieses Ende mit der Kante einer polirten Kupferscheibe berührt wurde, die an einer isolirten Handhabe befestigt war, so wurde die Kupferscheibe gleichfalls positiv elektrisch, wie an einem condensirenden Elektroskop bemerkt werden konnte. Wurde dagegen die ganze, polirte breite Seite der Kupferscheibe auf der, das positive Polende der Säule bildenden Zinkscheibe geladen, so wurde sie, ungeachtet der Ladungszustand der Säule sie positiv elektrisch zu machen strebte, negativ elektrisch durch Contact; und deshalb glückte es, als die Grösse der Berührungsfläche allmählig verändert wurde, eine Grösse derselben zu treffen, bei der die Tensions + E der Säule gerade die Contacts — E aufwog, so dass die Kupferscheibe durchaus nicht elektrisch wurde.

Die chemischen Wirkungen der elektrischen Säule zogen anfangs weniger die Aufmerksamkeit der Erfinder auf sich, als ihre physikalischen Erscheinungen. Zwei Engländer, Nicholson und Carlisle, bemerkten zuerst, dass sie das Wasser zerlege und dass sich die ausgeschiedenen Bestandtheile desselben um die beiden Pole ansammeln. Nun wurden diese chemischen Wirkungen ein wichtiger Gegenstand der Untersuchungen; man glaubte zu entdecken, dass der + Pol bei seiner Entladung durch Flüssigkeiten Säuren, der — Pol aber Alkalien erzeuge, und fing an zu vermuthen, dass aus den Bestandtheilen des Wassers an den entsprechenden Polen Salzsäure und Natron gebildet werden könnten. Simon bewies aber, dass aus reinem Wasser weder Säure noch Alkali, sondern bloss Sauerstoff- und Wasserstoffgas erhalten werde. — Bei einer Reihe von Versuchen, die ich mit Hisinger anstellte, und die wir im J. 1803 bekannt machten, gelang es uns, die wahre Beschaffenheit der vermeintlichen Bildung von Säure und Alkali darzulegen, und zu zeigen, dass alle diese Erscheinungen von den vorerwähnten allgemeinen Gesetzen abhängig sind, nach welchen bei Entladung der Säule durch Flüssigkeiten die brennbaren Körper und Salzbasen um den — Pol, der Sauerstoff und die Säuren aber um den + Pol sich ansammeln. Davy wiederholte drei Jahre später diese Versuche mit grösseren Apparaten, und bewies, dass dieses Gesetz bis zu einem

Grade gültig sei, wovon man bis dahin noch keine Ahnung gehabt hatte. Seine kräftigen Apparate schieden sogar die Kieselerde und das Natron aus dem Glase, worin er seine Versuche anstellte, so dass sich deutliche Spuren von Natron am — Leiter zeigten; auch glückte es ihm, Körper zu zerlegen, die bis dahin unzerlegt geblieben waren, und indem er dadurch die gewagte Vermuthung des grossen Lavoisier über die Natur der Alkalien bestätigte, zog er aus diesen Körpern, mit Hülfe der reducirenden Kraft der Elektricität, eine Reihe neuer, sehr merkwürdiger, metallischer Körper, deren Entdeckung eine der glänzendsten Folgen der Erfindung der elektrischen Säule geworden ist.

Den elektrischen Zustand und seine langsame, aber Alles überwindende Kraft hat Becquerel zur Hervorbringung chemischer Wirkungen und dadurch erzeugter, früher unbekannt gewesener Verbindungen angewandt. In eine, in Gestalt eines U gebogene Glasröhre bringt er unten in die Biegung ein, die Gemeinschaft zwischen den beiden aufwärts stehenden Schenkeln unterbrechendes Gemenge von Thon und Wasser. In die Schenkel werden Flüssigkeiten von verschieden elektrischer Tension gegossen, die Oeffnungen mit Korken verschlossen und durch diese ein umgebogener Metalldrath durchgesteckt, so dass er bis auf einen kleinen Abstand vom Thon in die Flüssigkeit reicht. Der Drath besteht entweder aus einem Metall, oder aus zwei verschiedenen, in der Mitte zusammengelötheten. Nach Verlauf von 5 bis 8 Monaten ist die Wirkung beendigt, zu deren Langsamkeit die Dicke des Thonlagers sehr beiträgt. Becquerel vergleicht diese beständig wirkende, langsame Kraft mit derjenigen, welche bei der Bildung der im Innern der Erde vorkommenden Verbindungen wirksam gewesen sei.

De Luc erfand im J. 1804 die trocknen Säulen aus Silberpapier und Zink; Jäger erklärte die Theorie derselben, nach meinem Erachten, am wahrscheinlichsten; und die Erscheinung der unipolaren Leiter ist eine Entdeckung Erman's.

4. Erregung der Elektricität durch einen unbekannten chemischen Prozess in den Wolken.

Gewisse Wolken bringen eine eigenthümliche Erscheinung hervor, welche wir Gewitter nennen. Diese Wolken

zeigen von ihrer Entstehung an Merkmale von freier Elektricität; diese wächst aber zuweilen augenblicklich zu einem ausserordentlichen Grade elektrischer Ladung, entweder zwischen verschiedenen Wolkentheilen, oder zwischen ihnen und dem Erdboden, an, und entladet sich durch einen starken Funken, welcher zuweilen ungemein grosse Sprünge macht und als das eigentliche Phänomen des Blitzes und Donners bekannt ist. Zuweilen, wenn die Wolken und der Erdboden eine schwache entgegengesetzte elektrische Ladung haben, entsteht keine so heftige Entladung, sondern die Elektricität setzt sich allmählig in's Gleichgewicht. Geschieht diess in der Nacht, so sieht man hohe spitze Theile auf der Erde mit grösseren oder kleineren elektrischen Flammen leuchten, die man Elmsfeuer nennt; diese Körper blasen nämlich, vom Erdboden aus, den Wolken und der Luft eine entgegengesetzte Elektricität zu und stellen das Gleichgewicht her. Diese Erscheinung zeigt sich besonders oft zur See, und ist im Grossen dasselbe, was die Flamme an spitzen Körpern in der Nähe von grossen Elektrisirmaschinen im Kleinen ist.

Die Ursachen von der Vertheilung der Elektricitäten in den Wolken sind uns völlig unbekannt; sie müssen sich aber auf einen chemischen Prozess gründen und die Vertheilung muss in einem einzigen Augenblicke zur vollen Ladung anwachsen können, da eine und dieselbe Wolke oft schnell hinter einander fortblitzt, und ausserdem die Wolken, weil sie aus Wasserdünsten bestehen und folglich Leiter sind, eine langsam erregte Elektricität sehr bald ohne Funken in's Gleichgewicht bringen müssten.

Geschieht der Schlag zwischen den Wolken und dem Erdboden, so sagt man, der Blitz schlägt ein. Gewöhnlich trifft ein solcher Schlag irgend einen erhöhten Gegenstand, z. B. einen Baum, einen Thurm, ein Haus, und diess zwar um so leichter, je mehr der Gegenstand leitend und spitz ist. Wenn man einen solchen Blitzschlag in einer geringen Entfernung beobachtet, so findet man am gewöhnlichsten, dass ein elektrischer Funke im Zickzack aus dem Thurme oder Hause nach den Wolken emporfährt; bisweilen sieht man aber auch, dass aus beiden Funken hervorbrechen und in der Luft einander begegnen. Schlägt der Blitz in die See, so liegt die Wolke tief und senkt sich kurz vor dem Ausbruche des Funkens noch

tiefer, und dieser scheint nun von der Wolke auszugehen; das Wasser hebt sich ihm entgegen in Gestalt eines kleinen Kegels, und dadurch wird die Stelle, wo der Blitz einschlägt, mit kleinen Wogen umkreist.

Franklin verdankt man die Erfindung, die Gebäude durch sogenannte Blitzableiter vor dem Einschlagen zu sichern. Sie sind von zweierlei Art, spitze und stumpfe; beide Arten bestehen aus einer Metallmasse, die in einer zusammenhängenden Strecke von den obersten Theilen der Gebäude bis einige Fuss tief unter die Erde fortläuft; die spitzen Ableiter endigen sich oben in eine aufwärts stehende, vergoldete Spitze; die stumpfen hingegen mit einer Metallkugel.

5. Elektricitäts-Erregung durch einen eigenen organisch-chemischen Prozess.

Einige Fische haben die sonderbare Eigenschaft, sich durch starke elektrische Schläge zu vertheidigen, wodurch Thiere, die sich ihnen nähern, gelähmt und mitunter getödtet werden können. Fische dieser Art sind der Zitteraal (*Gymnotus electricus*), der Zitterrochen (*Raja Torpedo*), der Zitterwels (*Silurus electricus*) und der *Trichiurus indicus*. Diese Fische besitzen eigene Organe, womit sie augenblicklich einen sehr starken elektrischen Schlag hervorbringen können, so dass ein Mensch es nicht gern wagt, einen grossen und eben erst gefangenen Fisch der Art zu berühren. Diese Organe liegen mehr an der Oberfläche des Körpers und sind bei jeder dieser Fischarten anders gestaltet. Sie haben sehr starke Nerven, und wenn das Organ weggenommen, oder ein Nervenstrang, welcher zu demselben führt, abgeschnitten wird, so stirbt der Fisch zwar nicht sogleich, verliert aber seine ganze elektrische Kraft.

Diese Organe haben eine Art von zelliger Struktur und sind sehr reich an Blutgefässen, daher man sie, gleich nach Entdeckung der elektrischen Säule, mit dieser Vorrichtung verglichen hat. Allein allem Anscheine nach hat hier die Vertheilung der Elektricitäten einen ganz anderen Grund. Diese Fische sind an und für sich nicht elektrisch und zeigen am Elektrometer keine Spur von Elektricität; diess beweist aber, dass sie sich in einem Augenblicke laden und entladen können, und diess beruht sogar einzig und allein auf ihrer Will-

kühr, da sie zu einer Zeit gar keinen Schlag, zu einer andern äusserst heftige Stösse geben, und diese alle zwei bis drei Sekunden wiederholen. Sie geben den Schlag im Wasser und ausserhalb desselben, doch nur bei unmittelbarer Berührung; denn der mindeste Zwischenraum von Luft oder Wasser unterbricht ihn. Der Fisch muss überdiess in zwei Punkten berührt werden, wenn er einen Schlag geben soll, ungeachtet diese Punkte keine bestimmte Stelle einnehmen, und einander so nahe liegen können, dass man sie beide auf einmal berühren kann, wenn man den Finger auf den Fisch drückt. Isolirt man sich und berührt den Fisch mittelst eines Metalls, so erhält man keinen Schlag, weil er sich durch das Metall entladet. Daher kann man einen solchen Fisch ohne alle Gefahr handhaben, wenn man ihn auf eine metallene Schüssel legt, oder zwei Seiten desselben durch Metall in Verbindung bringt, weil dann alle Schläge, die der Fisch giebt, durch das Metall ausgeladen werden. Einige Male will man bei diesen Schlägen elektrische Funken bemerkt haben. Bei einem gefangenen Fische nimmt die elektrische Kraft in dem Maasse ab, als seine Lebenskräfte sich vermindern.

Magnetismus.

Gewisse Eisenerze besitzen die Eigenschaft, mit mehr oder weniger Kraft Eisen anzuziehen und fest zu halten. Man nennt einen solchen Eisenstein einen **Magnet**. Seine Anziehungskraft äussert sich nur auf eine geringe Entfernung und wird von andern Körpern, die zwischen ihm und dem Eisen sich befinden, in dem Falle unterbrochen, wenn ihre Dicke grösser ist, als der Abstand, auf welchen sich die Wirksamkeit des Magnets erstreckt.

Eine Menge von Körpern, welche Eisen in metallischer Gestalt oder in niedrigern Oxydationsgraden enthalten, werden vom Magnet angezogen, und verschiedene Körper, die sonst nicht eisenhaltig sind, aber durch Bearbeitung mit eisernen Werkzeugen einen, wenn auch unmerklichen, Zusatz davon bekommen, erhalten dadurch die Eigenschaft, dem Magnet zu folgen, wie z. B. gefeiltes Zink. Ausser dem Eisen werden auch metallisches Nickel und Kobalt vom Magnet angezogen. — Um zu entdecken, ob ein Körper vom Magnet an-

gezogen wird, braucht man ihn nur auf Quecksilber, oder auf einem Kork auf Wasser schwimmen zu lassen, und ihm den Magnet nach und nach zu nähern, oder auch wohl den zu untersuchenden Körper selbst der Spitze einer empfindlichen Magnetnadel zu nähern.

Jeder Magnet hat zwei Punkte, in welchen sich sein Magnetismus am stärksten äussert; sie heissen die Pole des Magnets, und wenden sich, wenn man den Magnet an einem Faden aufhängt, der eine nach Norden, der andere nach Süden, daher sie den Namen Nordpol und Südpol erhalten haben. Hat man zwei Magnete auf diese Weise aufgehängt, so findet man, dass ihre nach einerlei Weltgegend gerichteten Pole einander abstossen, die nach entgegengesetzter Richtung sich wendenden Pole hingegen einander anziehen. Zuweilen findet man natürliche Magnete mit drei bis vier Polen, was theils von der Gestalt des Steines, theils von seiner Zusammensetzung herrühren kann.

Wenn man an die Pole des Magnets zwei Stücke Eisen so befestigt, dass sie ein wenig unter dem Magnet hervorragen; so äussert sich die magnetische Kraft durch diese Eisenstücke, wenn sie auf Einmal wirken können, weit stärker, als durch die unbelegten Pole. Einen solchen Magnet nennt man armirt. Gewöhnlich verbindet man diese Eisenstücke durch einen kleinen eisernen Stab, den sogenannten Anker, an welchen man nach und nach immer grössere Gewichte hängen kann, die der Magnet fest hält, dessen Kraft dadurch allmählig um ein Bedeutendes verstärkt wird. Durch Wärme wird der Magnet schwächer, erhält aber seine Kraft beim Erkalten wieder; durch Glühen wird sie gänzlich zerstört; so wie auch durch Pulvern, Oxydiren, Auflösen, im Allgemeinen durch Vereinigung des Eisens mit anderen Körpern, die magnetische Eigenschaft verschwindet.

Man hat mehrere Vermuthungen über die Natur des Magnetismus. Wir werden ihn jedoch hier nur als einen polaren Zustand betrachten und zur Erleichterung des mündlichen und schriftlichen Ausdrucks den Nord M durch + M, den Süd M durch — M bezeichnen.

Wenn man ein Stück Eisen nach dem einen Pole des Magnets, z. B. dem + Pole, führt, so entsteht in diesem Eisen eine magnetische Polarität. — M sammelt sich in dem, vom

Magnete berührten Ende, und + M in dem entfernteren Ende an, gerade so, wie es bei der Elektricität der Fall ist, wenn ein elektrischer Leiter in die Nähe eines elektrischen Körpers gebracht wird. Man kann sich diess leicht durch folgenden Versuch versinnlichen. Wenn man zwei Zoll lange Stückchen Eisendrath an freien Fäden neben einander aufhängt, und ihnen bis auf eine geringe Entfernung einen etwas kräftigen Magnet nähert, so werden sie sich von einander entfernen, so wie Fig. 22. Taf. I. zeigt, weil sie durch die Einwirkung des Magnets polarisch werden, und die gleichen M in den nach einer Richtung gewendeten Enden der Dräthe einander abstossen, so lange der Abstand des Magnets so gross ist, dass die Anziehungskraft desselben die Abstossungskraft der einander am nächsten liegenden Drathenden nicht überwindet. Bringt man den Magnet dann noch näher, so werden die — Enden der Dräthe von dem + Pol angezogen und nähern sich einander; die positiven Enden hingegen stossen einander zurück, wie in Fig. 23, weil die Abstossungskraft der — Enden durch den + Pol des Magnets überwunden wird, die + Enden der Dräthe aber dieselbe beibehalten. Noch ein Beispiel ist Taf. I. Fig. 24. dargestellt. a b ist ein Stückchen Eisendrath, welches an einem feinen Seidenfaden hängt, und c d ein Stückchen Eisen, welches auf einem kleinen Gestelle so aufgestellt wird, dass noch ein Abstand zwischen d und b bleibt. Nähert man nun dieser Vorrichtung bis auf einige Entfernung einen Magnet, wie durch e angedeutet ist, so werden d und b getrennt, weil der Pol des Magnets einerlei M in ihnen erregt, und diese einander abstossen. Nähert man aber den Magnet, wie in Fig. 25., von der Seite, so ziehen das Stückchen Eisen und der Drath einander an, weil nun durch die magnetische Polarität in a b das eine M in b, und das andere M in d sich anhäuft, wodurch b und d nun einander anziehen müssen.

Diese Polarisation geht so weit, dass, wenn a b Fig. 26. den + Pol eines Magnets vorstellt, und b c ein Stück Eisen, welches der Magnet für sich nicht völlig tragen kann, dieses Stück Eisen dann von ihm getragen wird, wenn man ein anderes Stück Eisen d e unter b c bringt. Es zertheilt nämlich dann das in c angehäufte + M den magnetischen Stoff in d e, wodurch (gerade so, wie durch zusammengestellte Platten-

paare in den elektrischen Säulen, die Elektricität stärker zertheilt wird) mehr + und — M in b c ausgeschieden, und sonach dem + Pole des Magnets, in dem Ende b des Eisens b c, mehr — M wirkend entgegengestellt wird. Nimmt man d e hinweg, so hört die stärkere Zertheilung in b c wieder auf, und es fällt wieder vom Magnete ab. Auf diesen Umstand gründet sich die bekannte Erscheinung, dass ein Magnet von einem Ambosse ein grösseres Stück Eisen aufhebt, als von einem Tische.

Ein Magnet ist folglich ein Körper, dessen magnetischer Stoff sich in steter Zertheilung befindet, so dass sich fortdauernd das + M in dem einen, und — M im anderen Pole ansammelt. Wird ein Stück Eisen von einem Magnete berührt, so wird es dadurch ebenfalls zum Magnet, so lange es nämlich in der Nähe des ersten ist und so in + und — M von einander getrennt bleibt. Entfernt man es wieder vom Magnete, so vereiniget sich sein + und — M wieder zu oM, oder zu der nicht wahrnehmbaren magnetischen Materie, und das Stück Eisen verliert seinen Magnetismus wieder. Kann man es aber in eine solche Lage bringen, dass sein + und — M stets gesondert bleiben, so ist es eben so wohl ein Magnet geworden, wie der Magnet, der darauf wirkte.

Reines Eisen kann seinen M nicht in zertheiltem Zustande behalten; wohl aber kann der Stahl, der eine Verbindung von Eisen mit wenig Kohle ist, die magnetische Kraft leicht an sich halten, wenn er im magnetischen Zustande gerieben wird, und zwar am besten mit einem Magnete. Diess nennt man magnetisiren und geschieht auf folgende Weise:

1) Durch den einfachen Strich. Man nimmt eine Stahlstange, setzt auf der Mitte derselben den + Pol eines Magnets auf, und streicht damit bis an das eine Ende der Stahlstange und noch ein Stück darüber hinaus; setzt dann den Magnet abermals in der Mitte der Stange auf, streicht nach derselben Richtung fort und wiederholt dieses Verfahren 40 bis 50mal. Auf dieselbe Weise behandelt man die andere Hälfte der Stahlstange mit dem — Pole des Magnets. Dabei muss man aber wohl beachten, dass man niemals von einem Ende nach der Mitte zurückstreicht, weil dadurch der Magnetismus zerstört wird. Dasjenige Ende der Stange, welches mit dem

+ Pole des Magnets bestrichen wird, empfängt — M, das mit dem — Pole bestrichene Ende aber + M.

2) Durch den Doppelstrich. Man bedient sich dazu ebenfalls einer Stahlstange, setzt auf ihre Mitte den Magnet mit beiden Polen auf und streicht damit langsam vor- und rückwärts von einem Ende zum andern. Will man mit Streichen aufhören, so zieht man den Magnet in der Mitte der Stange wieder ab, die nunmehr an demjenigen Ende, wo man den + Pol des Magnets hinführt, — M, am andern Ende aber + M erhalten hat. Es versteht sich von selbst, dass, wenn man die Pole des Magnets umwendet und das Bestreichen von Neuem anfängt, die gleichen M einander nunmehr zurücktreiben, und dass sich das M der Stange erst vermindert, dann ganz verschwindet, endlich von Neuem zum Vorschein kommt, jedoch so, dass das Ende, welches vorher + Pol war, nunmehr zum — Pole geworden ist.

3) Durch den Kreisstrich. Man legt vier Stahlstangen in ein Viereck zusammen, wie in Fig. 27. Taf. I. dargestellt ist, setzt den Magnet mit beiden Polen auf die eine Stange auf, und streicht, auf die vorher beschriebene Weise, von einem Stahle zum andern fort, mehrere Male ringsum.

Wenn man mehrere Magnetstäbe mit gleichnamigen Polen zusammenlegt und ihre Pole an jedem Ende mit weichem Eisen verbindet, so erhält man einen einzigen verstärkten Magnet oder eine sogenannte magnetische Batterie. Gewöhnlich fügt man zwei solche Batterieen in einem messingnen Futteral zusammen, leitet weiches Eisen von den Polen der Stäbe aus dem Futteral heraus, und bekommt so 2 Paar Pole, von welchen jedes Paar mit seinem Anker verbunden wird. Wenn man nun durch diese Batterie eine verstärkte magnetische Polarität einem stählernen Stabe beibringen will, so verbindet man, nach Steinhäuser's Vorschrift, die Enden desselben mit zwei ungleichnamigen Polen der Batterie, und fährt mit einem andern Magnete von dem einen Ende des Stabes zum andern hin und her. Am besten gelingt dieses mit zwei Stäben, deren eines Ende man mit weichem Eisen verbunden hat. Die Batterie bestimmt sowohl die Quantität als die Qualität der Polarität; das Hin- und Herfahren mit dem andern Magnete dient nur, diese zu befestigen; es ist daher gleichgültig, welcher von den Polen des streichenden Magnets nach unten hin

gewandt wird. Ehe man den gestrichenen Magnet von der Batterie wegnimmt, müssen die Pole beider durch ihre Anker verbunden werden, sonst verlieren sie von ihrer magnetischen Kraft.

Man bezeichnet sich die Nordpole mit einem Feilstriche, und legt diese künstlichen Magnete, damit ihre Kraft nicht abnehme, mit zwei und zwei ungleichen Polen so zusammen, dass dazwischen gelegte kurze Eisenstückchen die entgegengesetzten Pole mit einander verbinden.

Es ist offenbar, dass der Magnet bei diesen Vorgängen nichts von sich fahren lässt, da er bloss die natürliche magnetische Materie des Stahles in ihre Bestandtheile, + und — M, zertheilt. Der Magnet verliert deshalb dadurch nicht das Mindeste an Kraft, und magnetisirt stets auf dieselbe Weise, wie der Kuchen des Elektrophors dessen Deckel elektrisirt, nämlich nicht durch Mittheilung, sondern nur durch Vertheilung.

Auf diese Weise können auch metallisches Eisen und Nickel magnetisch werden. Das Eisen muss aber stets mit einem gewissen Antheile eines fremden Stoffes vereiniget sein, entweder mit Kohle, wie im Stahle, oder mit Sauerstoff, wie im Magnetstein, und man hat gefunden, dass geschmeidiges Eisen auch durch einen Gehalt an Schwefel oder Phosphor die Eigenschaft bekommt, die magnetische Kraft fest zu halten. Andere, weniger bekannte kleine Umstände bewirken, dass eine Art Stahl viel stärker magnetisch wird, als die andere.

Da die Eigenschaften eines Magnets darauf beruhen, dass sein + und — M an seinen beiden Enden sich anhäuft, so muss es in der Mitte desselben eine Stelle geben, wo beide M sich berühren, und wo also die magnetische Kraft im Gleichgewicht ist; diese Stelle nennt man den Culminationspunkt oder Aequator.

Auch unsere Erdkugel ist ein Magnet, dessen — M sich auf irgend einer Stelle in der Nähe des Nordpols anhäuft, wogegen sich sein + M nach der Gegend des Südpols hinzieht. Daher rührt die Eigenschaft des Magnets, sich nach Norden und Süden zu wenden; denn weil das — M der Erde das + M des Magnets anzieht, so muss dieser seinen + Pol nach Norden und den — Pol nach Süden kehren. Daher muss auch die Erde auf Eisen und auf jeden Magnet dieselbe Kraft aus-

üben, die ein grosser Magnet auf Eisen und auf kleine Magnete ausübt, wenn sie in seinen Wirkungskreis kommen. Der Magnetismus der Erde ist inzwischen sehr schwach, so dass er auf's Eisen ganz unmerklich und nur auf Magnete sichtbar einwirkt.

Hält man einen etwas kräftigen Magnet unter einen Teller oder ein Papier, worauf man Eisenfeilspäne gestreut hat, und klopft dann leise an den Teller, so dass die Feilspäne eine durch den Magnet bestimmte Stellung annehmen können, so legen sie sich, wie Fig. 28. Taf. I. zeigt, nach den Polen zu gerade auf und nieder, richten sich in deren Nähe schief empor und laufen in der Mitte der Stange mit derselben parallel. Dasselbe geschieht, wenn man, wie in Fig. 29. dargestellt ist, über einer magnetisirten Stahlstange kleine Enden von magnetisirtem Stahldrath aufhängt. Diese kehren sich längs hin nach der Stange, laufen in der Mitte derselben mit ihr parallel, nehmen aber nach den Enden zu immer mehr und mehr eine schiefe Lage an, wobei sich ihre + Pole nach dem — Pol der Stange und ihre — Pole nach dem + Pole derselben neigen.

Etwas, dem völlig Analoges muss auch beim Erdmagnetismus statt finden. Wenn man eine lange Stahlnadel so aufhängt, dass sich beide Enden derselben das Gleichgewicht halten, und sie nachher magnetisirt, so nimmt ihr Nordpol eine geneigte Stellung an, indem er gleichsam schwerer wird und nunmehr einen Winkel von 72 bis 73° mit der wagerechten Linie macht, die er vor dem Magnetisiren bildete. Bringt man eine solche magnetische Nadel weiter nach Süden, so nimmt diese Neigung allmählig ab, und ihre Stellung wird in der Mitte der Erde wieder wagerecht, wie sie vor dem Magnetisiren war. Führt man sie dann noch weiter nach dem Südpole zu, so fängt ihr — Pol immer mehr und mehr sich an zu neigen; und könnte man eine solche Nadel bis an die beiden magnetischen Erdpole selbst bringen, so würde sie hier senkrecht emporstehen, und zwar am Südpole mit ihrem Nordpole, am Nordpole aber mit ihrem Südpole aufwärts. Inzwischen treffen die magnetischen Erdpole mit den Umwälzungspolen der Erde nicht genau zusammen, sondern fallen etwas seitwärts; der nördliche oder — M Pol liegt nämlich nordwärts von Amerika's östlichem Vorgebirge, der + M Pol hingegen in den ewigen Eisfeldern der Südsee. Daher kann auch der Erdäquator

d. h. diejenige Ebene, welche die Erde zwischen beiden Polen in zwei gleiche Hälften theilt, nicht einerlei mit dem magnetischen Aequator, d. h. mit derjenigen Ebene sein, in welcher die Magnetnadel völlig wagerecht hängt.

Wenn z. B. auf Taf. I. Fig. 30. ABCD die Erde, und A und B ihre Pole vorstellen, so muss CD ihr Aequator sein; und wenn a und b die magnetischen Pole sind, so muss c d der magnetische Aequater sein, welcher folglich den Erdäquator nur in zwei Punkten berührt, und auf der einen Seite der Erdkugel, in der Südsee, mehr nördlich, auf der anderen Seite, im Atlantischen Meere, aber mehr südlich als der Erdäquator fällt.

Das Instrument, womit man die Neigung des Magnets gegen den Horizont misst, heisst ein Neigungs- oder Inclinations-Compass. Wenn ein solches Instrument eine einigermaassen richtige Beobachtung gestatten soll, so muss es in der Richtung der Magnetnadel aufgehängt werden. Hängt man es so auf, dass seine Richtung einen rechten Winkel mit der Richtung des Magnets macht, so nimmt es eine perpendiculäre Stellung an.

Es ist klar, dass, wenn man eine Eisenstange vollkommen in die Richtung und Neigung des Magnets bringt, in ihrem untern Ende eine kleine Menge + M, im oberen Ende aber etwas — M sich ansammeln muss; wenn man daher ein längliches Stück weiches Eisen, z. B. einen Schlüssel, dem Nordpol einer Magnetnadel nähert, so wird dieser, so lange der Schlüssel eine horizontale Lage hat, nur angezogen. Stellt man den Schlüssel aber vertikal, so wird der Nordpol von dem oberen Ende angezogen und von dem unteren abgestossen. Dieses lässt sich mit dem nämlichen Ende bewerkstelligen, je nachdem man eins oder das andere aufwärts oder niederwärts hält. Reiben befördert diese Vertheilung und befestiget gleichsam die getheilten + und — M, wie die Anfertigung der künstlichen Magnete beweist. Reibt man daher eine in die Richtung des Magnets gebrachte Stahlstange mit einem andern Stücke Eisen, oder beklopft sie von oben nach unten schwach mit einem Hammer, so befördert und befestigt man die Zertheilung der magnetischen Materie und die Stange bleibt nachher magnetisch. Dieses Magnetisiren beruht also auf Reiben, unter Einfluss des Erdmagnetismus. Blosses Reiben kann

zwar ebenfalls bisweilen magnetisiren, aber schwächer, und es kommt dabei immer viel darauf an, sowohl das reibende, als das geriebene Stück Eisen, in die richtige Lage zu bringen.

Die Eigenschaft des Magnets, sich nach Norden und Süden zu wenden, lieferte uns ein unentbehrliches Hülfsmittel für Seereisen, den Compass. Dieser besteht aus einer magnetischen Nadel von gutem Stahl, die in der Mitte mit einer kleinen Messinghülse versehen ist, auf welcher sie ruht. Sie kehrt sich stets nach Norden und Süden, und zeigt dadurch den Seefahrern die Himmelsgegenden. Die beste Gestaltung einer Magnetnadel ist die Fig. 31. Taf. I. angegebene; nicht die gewöhnliche pfeilförmige. Den Nordpol kann man durch eine Farbe oder irgend ein anderes Merkmal bezeichnen. Diejenige Hälfte, welche — M erhalten soll, wird etwas schwerer gemacht, so dass sie nach dem Magnetisiren mit der positiven im Gleichgewicht bleibt. Am besten magnetisirt man sie auf die Weise, dass man zwei Magnetstäbe mit den ungleichnamigen Polen so zusammenlegt, dass sie gleichsam einen einzigen bilden; auf den Vereinigungspunkt beider Stäbe legt man nun den mittleren Theil der Nadel so auf, dass jedes Ende derselben auf einem der beiden Stäbe aufliegt, die man sodann, jeden besonders, langsam unter der Nadel wegzieht. Wenn man dieses Verfahren einige Male wiederholt, so wird die Nadel so stark magnetisirt, als sie es überhaupt werden kann.

Da die magnetischen Erdpole nicht genau in Norden und Süden fallen, die Magnetnadel aber stets nur nach diesen magnetischen Polen hinweist, so kann sie auch niemals genau nach Norden weisen, und diess nennt man die Abweichung oder Declination der Magnetnadel. Dieses Abweichen beruht aber nicht auf diesem Umstande allein; denn in diesem Falle würde sich dasselbe auf jeder beliebigen Stelle der Erdoberfläche sehr leicht bestimmen lassen. Vielmehr ist die Abweichung vielen und fast beständigen Veränderungen unterworfen. In Schweden z. B. zeigt die Magnetnadel mehrere Grade westlich, ungeachtet sie im Jahre 1666 richtig wies, und 1580 sogar mehrere Grade nach Osten abwich. Seitdem hat sie sich allmählig immer weiter nach Westen gewendet, geht aber jetzt seit August 1818 nach Osten zurück.

Ausserdem erleidet sie auch tägliche Veränderungen, so

dass sie des Morgens und Abends um 9 Uhr am wenigsten, und Nachmittags zwischen 3 und 5 Uhr am stärksten nach Westen zeigt. Die Ursache dieser Veränderungen scheint zu sein, dass, wenn die Sonne für den Meridian des magnetischen Pols aufgeht, die magnetische Kraft des letztern durch die Tageswärme vermindert wird und sich mehr nach dem kälteren westlichen Theile des Erdbodens hinbegiebt, bis sie Nachmittags durch allmählige Abkühlung nach und nach wieder an Stärke zunimmt, die sie auch dann die ganze Nacht hindurch unverändert beibehält. Deshalb ist die Magnetnadel auch einer kleinen Veränderung nach den Jahreszeiten unterworfen, indem sie im Sommer am wenigsten nach Westen abweicht.

Die allgemeine Abweichung der Magnetnadel ist so unregelmässig, dass sie nicht durch Berechnung gefunden werden kann, sondern durch direkte Versuche ausgemittelt werden muss; auch ist sie zuweilen, ohne Rücksicht auf die Lage der Pole, auf manchen Stellen des Erdbodens östlich, auf andern westlich, was nothwendig von einer stellenweise und unregelmässig vertheilten Ursache herrühren muss.

Coulomb hat gezeigt, dass alle Körper vom Magnete schwach afficirt werden; aber die feinsten Werkzeuge sind erforderlich, um es zu bemerken.

Hansteen hat eine magnetische Polarität aller Gegenstände auf der Oberfläche der Erde durch sehr sinnreiche Versuche bewiesen, indem er gefunden hat, dass die Magnetnadel nahe an der Erde auf der nördlichen Seite z. B. eines Baums, eines Pfahls, eine grössere Anzahl Schwingungen in einer bestimmten Zeit macht, als auf der südlichen Seite desselben, dass sie aber umgekehrt auf der südlichen Seite des oberen Endes des Pfahls oder des Baumes geschwinder schwingt, als auf der nördlichen, welches in diesen Gegenständen eine schwache magnetische Polarität anzeigt. Sie haben alle den Nordpol unten und den Südpol oben. Es ist folglich keinem Zweifel unterworfen, dass nicht jeder Theil des Erdbodens an der allgemeinen Vertheilung des Magnetismus Antheil nehme; allein durch unsere magnetischen Versuche wissen wir, dass dieselbe unendlich viele Male stärker in den Eisenerzen, dem Eisen und in eisenhaltigen Körpern ist, und die Erfahrung hat uns gelehrt, dass dieses Metall in grösserer oder geringerer

Menge einen Bestandtheil der Körper unsers Erdbodens ausmacht. Eine nothwendige Folge davon ist, dass die ungleiche Vertheilung dieses Metalls in der uralten inneren Masse der Erdkugel auch auf die Magnetnadel Einfluss haben und die Abweichung derselben, vielleicht auch ihre Neigung, verändern müsse, je nachdem die Erde in grösserer oder geringerer Entfernung nach Osten oder Westen zu, oder auch näher unter ihrer Oberfläche, reichhaltiger an diesem Metalle ist. Die jährlichen Veränderungen der Abweichung können von Veränderungen in der magnetischen Kraft der Erde herrühren, welche durch die in ihrem Innern fortwährend vor sich gehenden chemischen Prozesse verursacht werden. Hoffentlich wird mit der Zeit eine allgemeine und regelmässige Ursache von der langsamen Bewegung der magnetischen Pole um die Erdpole herum aufgefunden werden.

Man hat mehrere Versuche gemacht, um zu zeigen, dass die magnetische Polarität chemische Wirkungen hervorbringe. Alle diejenigen, welche dabei eine Zersetzung des Wassers zu beobachten glaubten, haben sich getäuscht. Hansteen und Maschmann haben Silberauflösungen durch Quecksilber in heberförmigen Röhren reducirt, und haben dabei immer gefunden, dass, wenn die Schenkel der Röhre in dem magnetischen Meridian standen, das Silber im nördlichen Schenkel immer in grösserer Menge und in vollkommener gebildeten Krystallen anschoss, als im südlichen, wo es zugleich mit Quecksilbersalz vermischt war. Stellte man die Schenkel der Röhre nach O. und W., so ging die Reduction weit langsamer, und das reducirte Metall stand in beiden Schenkeln gleich hoch. Die nämlichen Wirkungen liessen sich durch künstliche Magnete hervorbringen, wobei sich das Silber stets in weit grösserer Menge über dem Südpol des Magnets ausschied. Murray hat ähnliche Versuche angestellt, indem er Eisendräthe in schwache Silberauflösungen eintauchte. So lange der Eisendrath nicht polarisch war, wurde kein Silber reducirt, sobald man aber einen Magnet in die Nachbarschaft legte, fand die Reduction sogleich statt. Vorher magnetisirter Stahl, sogar wenn er mit Firniss überzogen war, bewirkte die Reduction sogleich. Murray fand sie aber am Nordpol des Magnets am stärksten, was gegen Hansteen's und Maschmann's Erfahrung ist.

Wenn

Wenn man, nach Lüdecke, über die beiden Pole eines hufeisenförmigen Magnets ein gläsernes Gefäss stellt, welches eine Auflösung von einem Salze, z. B. essigsaurem Blei, Chlorammonium oder schwefelsaurem Eisenoxydul, enthält, die so concentrirt ist, dass sie nach einigen Stunden zu krystallisiren anfängt, so findet man, nachdem das Salz krystallisirt ist, dass die Krystalle einen reinen runden Fleck zwischen den beiden Polen, wo die magnetische Kraft am stärksten wirkt, leer lassen, übrigens aber die ganze Fläche des Bodens gleichförmig bedecken. Inzwischen sind alle diese Angaben keineswegs als so hinreichend constatirt zu betrachten, dass sie keinen Zweifel mehr gestatteten.

Zusammenhang der elektrischen und magnetischen Kräfte. Elektromagnetismus.

Wir haben bisher die elektrischen und magnetischen Erscheinungen, als von verschiedenen Grundkräften hervorgebracht, betrachtet. Wir werden nun sehen, dass sie nur verschiedene Aeusserungen der nämlichen Grundkraft sind.

Es war dem dänischen Naturforscher Oersted vorbehalten, diese Entdeckung im Jahre 1820 zu machen. Man hatte wohl vor ihm einen Einfluss der EE auf die Magnetnadel beobachtet, aber die Umstände, unter welchen er hervorgebracht wurde, blieben unbekannt. Wilke hatte z. B. durch elektrische Schläge Stahlnadeln magnetisch gemacht. Mojon in Genua und Romagnesi in Trident hatten Wirkungen auf die Magnetnadel wahrgenommen, welche durch die el. Säule hervorgebracht waren; diese waren immer so unbestimmt, dass sie keine Aufmerksamkeit erregten.

Oersted zeigte nun, dass ein Körper, durch welchen die EE sich entladen, magnetisch wird und eine magnetische Polarität bekommt, die mit der Richtung des elektrischen Stroms rechtwinklig ist, und zwar so, dass, wenn die Magnetnadel sich über dem entladenden Körper befindet, der Nordpol links von der Richtung der + E abgelenkt wird, indem er sich unter dem Leiter in umgekehrter Ordnung rechts dreht. Alle Körper, welche die Eigenschaft haben, die EE zu leiten, können auf diese Weise magnetisch werden, so lange die EE sich durch sie entladen.

Die Entdeckung Oersted's wurde bald von einer grossen

Anzahl Gelehrten geprüft, bestätigt und erweitert. Ampère, Arago, Seebeck, Prechtl, Schweigger, Poggendorff u. m. haben wichtige Beiträge dazu geliefert.

Man hat gefunden, dass, zur Hervorbringung der elektromagnetischen Erscheinungen, nur ein einziges elektrisches Paar, oder was man die einfache elektrische Kette nennt, nöthig ist. Die elektromagnetische Polarität wird also auch in dem Leiter hervorgebracht, durch welchen die elektricitäterregende Berührung der Metalle entsteht. Es folgt daraus, dass die Berührung zweier Metalle mit einander nicht nur das Gleichgewicht der Elektricität, sondern auch das des Magnetismus aufhebt. Je grösser das elektrische Paar ist, d. h. je grösser die Quantität der EE ist, desto ausgezeichneter werden die magnetischen Erscheinungen. Die Anzahl der Paare, d. h. eine grössere Intensität des elektrischen Zustandes, vermehrt nicht die magnetische Polarität des entladenden Körpers. Vielmehr hat man beobachtet, dass mehrere zusammengesetzte Paare eine schwächere Wirkung hervorbringen, als wenn ein einziges angewandt wird. Die Ursache davon ist nicht, dass die höhere Intensität hinderlich wirkt, sondern weil die Dazwischenkunft mehrerer Schichten des feuchten Leiters die Wirkung der ganzen Menge EE nicht erlaubt.

Wenn man sich einmal der einfachen und das andere Mal der zusammengesetzten Kette bedient, so muss man sich erinnern, dass die Kupferseite der letzten negativ ist, weil hier Kupfer und Zink liegen, da hingegen diese bei der ersten positiv ist, wie man leicht einsieht.

Die Verschiedenheit in der Stellung der Magnetnadel, nachdem sie sich über oder unter dem magnetischen Leiter befindet, rührt von einer Eigenthümlichkeit in der elektrischen Polarität des elektrischen Leiters her, von der man eine richtige Vorstellung bekommt, wenn man annimmt, dass die Oberfläche des Leiters mit einem Kreise von kleinen Magneten, die mit ungleichnamigen Polen zusammenliegen, transversal umgeben wäre, ungefähr wie Fig. 32. Taf. I. dieses darstellt. Der Kreis A stellt den transversalen Durchschnitt eines Metalldraths vor, welcher die el. Säule entladet.

Stellt man sich nun vor, dass eine, wie die Inclinations-Nadel aufgehängte, kleine Magnetnadel dem Leiter in einer transversalen Richtung genähert werde, so nimmt die Nadel

gerade die Stellungen an, welche von den kleinen Magneten angezeigt werden, wobei aber die Pole der Magnetnadel, wie die Pfeile in der Figur anzeigen, gegen die des Leiters umgekehrt sind, aus Ursachen, die man leicht einsehen kann. Dieser Kreis von kleinen Magneten ist aber nicht als eine wirkliche Erklärung anzusehen, sondern er ist nur als ein Schema zu betrachten, nach welchem man die Richtung der magnetischen Kräfte verstehen kann.

Ampère entdeckte, dass Körper, welche die EE ausladen, wenn der elektrische Strom, d. h. z. B. die positive E, nach einerlei Richtung geht, einander anziehen, wie Magnete, welche mit ungleichnamigen Polen einander genähert werden; im umgekehrten Fall aber stossen sie einander ab. Die Ursache davon wird durch Ansicht der auf der ersten Kupfertafel dargestellten Figuren 33 und 34 sogleich einleuchten. Wenn die EE in zwei neben einander liegenden Metalldräthen, wovon A und B transversale Durchschnitte vorstellen, einerlei Richtung haben, so haben die magnetischen Pole in nebenliegenden Seiten entgegengesetzte Richtungen, und ziehen daher einander mit ungleichnamigen Polen an. Bei umgekehrter Richtung der EE müssen sie daher einander mit gleichnamigen Polen abstossen.

Die so magnetisch gewordenen Dräthe ziehen Eisenfeilspäne an, und behalten sie festsitzend, so lange die el. Entladung dauert, sie fallen aber plötzlich ab, wenn diese abgebrochen wird.

Stahlnadeln, die in einer transversalen Richtung dem Leiter nahe gehalten werden, nehmen dadurch eine bleibende magnetische Polarität an, welche der Richtung der magnetischen Polarität des an dem Leiter angenommenen magnetischen Kreises entgegengesetzt ist.

Alle die durch Entladung der el. Säule hervorgebrachten elektromagnetischen Wirkungen lassen sich auch durch Frictions-Elektricität zuwege bringen. Da aber der beständige Strom von einer noch so grossen Elektrisirmaschine nur eine unbedeutende Menge EE in jedem Augenblick hervorbringt, so wird er, bei einer fortfahrenden Ableitung, nicht leicht auf die Magnetnadel eine Wirkung hervorbringen können. Auch der el. Schlag setzt nicht die Magnetnadel in Bewegung, weil die Entladung ein so kleines Zeitmoment braucht, dass die Träg-

heit der Nadel nicht Zeit hat, überwunden zu werden. Dagegen kann man durch jeden Funken, durch jeden el. Schlag, Stahlnadeln und Stahlstäbe magnetisiren, nach den nämlichen Gesetzen, welche bei der Entladung der Säule statt finden. Diese magnetische Polarität des el. Schlags erklärt Erscheinungen, die man schon lange gekannt hat, ohne die Ursache davon zu wissen; dass z. B., wenn der Blitz in ein Schiff hineinschlägt, der Compass oft verändert, sogar seine Pole umgekehrt werden, und wenn er nun auf verschiedene Stellen des Verdecks gestellt wird, Nord nach verschiedenen Richtungen zeigt. Der Blitzschlag giebt nämlich allem Eisen im Schiffe eine magnetische Polarität, die sich nach der des Blitzes richtet und auf die Polarität der Magnetnadel einwirkt.

Ampère und Arago fanden, dass ein in Spiralform, d. h. in einer Schraubenlinie, gewundener Metalldrath, durch welchen man die el. Entladung leitet, ein Magnet wird, der dem gewöhnlichen künstlichen Magnet in allen seinen Eigenschaften vollkommen ähnlich ist. Er hat an jedem Ende einen Pol, und die Lage des + M und — M darin hängt, nach den oben angeführten Regeln, ganz von der Richtung der EE ab; daher in zwei Spiralen, bei einerlei Richtung der EE, die Polarität umgekehrt ist, wenn die eine rechts und die andere links gewunden ist, wie man leicht einsehen kann. Zugleich werden die elektromagnetischen Erscheinungen in einer Spirale sehr verstärkt ausfallen, so dass, was der gerade Leiter nicht vermochte, von der Spirale mit Leichtigkeit hervorgebracht wird. Legt man z. B. eine Stahlnadel in eine gläserne Röhre, und stellt diese Röhre in eine ausladende Spirale, so wird die Nadel magnetisch, und ihre Polarität wird mit der Anzahl der Windungen wachsen. An der Aussenseite der Spirale wird die Nadel lange nicht die magnetische Polarität erreichen, wie im Innern derselben. Auch ist die Polarität, welche die Nadel auf der äussern Seite bekommt, umgekehrt gegen die, welche sie an der innern erhält; alles aus Ursachen, die nach kurzem Nachdenken leicht aufzufinden sind. Die Eigenschaft der Spirale, die elektromagnetischen Wirkungen zu verstärken, hängt davon ab, dass die einander entgegengesetzten Theile jedes Gewindes die EE in entgegengesetzte Richtung führen, wodurch in der Mitte des Gewindes eine gleichnamige Polarität von allen Theilen her zu-

sammenstösst und concentrirt wird, wie es aus der kleinen Figur 34. Taf. I. erhellet, wo A und B transversale Durchschnitte des Drathes sind, und wobei z. B. die + E in A weggeht und in B zurückkehrt. Wenn nun die verstärkte Polarität von einem Gewinde sich zu der 2ten, 3ten u. s. w. addirt, so sieht man leicht ein, wie die magnetische Polarität wachsen muss. Die magnetische Kraft der Spirale ist grösser, je nachdem die Anzahl der Gewinde im Verhältniss zum Durchmesser jedes Gewindes grösser ist.

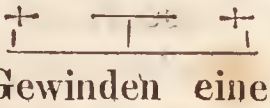
De la Rive befestigte zwei kleine Scheiben von Zink und Kupfer neben einander auf einem Stück Kork, und verband sie oberhalb des Korkes mit einer Spirale von Messingdrath. Wenn er dann diese Vorrichtung in eine saure Flüssigkeit, mit den Metallscheiben unterwärts, eintauchte, so stellte sie sich mit dem magnetischen Meridiane rechtwinklig, in Folge der magnetischen Polarität der Spirale.

Schweigger und Poggendorff haben ein sehr interessantes Instrument erfunden, welches man den elektromagnetischen Multiplicator nennt, vermittelst dessen man auch die geringsten Spuren von Contacts-Elektricität auf die Magnetnadel bemerklich machen kann, und welches uns in den Stand setzt, elektrische Wirkungen, die sonst unmerklich sind, zu entdecken und zu messen, oder wenigstens zu vergleichen. Man nimmt einen gewöhnlichen Messingdrath, lässt ihn mit Seide umspinnen, so dass die EE sich nicht seitwärts mittheilen können, und windet ihn nun 50, 100, 200mal über die Hand; aus jemehr Windungen er besteht, um so besser wirkt er. Die Gewinde werden durch seidene Bänder in ihrer Lage zusammengehalten und die beiden Enden frei gelassen. Man hat dann eine ovale Figur, in welcher die EE jedes Gewinde durchlaufen müssen, wenn man sich derselben bedient, um die elektrische Kette damit zu schliessen, und wo jedes Gewinde seine Polarität zu der Polarität des andern addirt, so dass die Polarität im ganzen Multiplicator der aller Gewinde gleich ist. Setzt man dann eine leicht bewegliche Magnetnadel auf ein passendes Gestell, in die Mitte des ovalen Multiplicators, und verbindet nachher die beiden Enden desselben, jedes mit seinem Metall, so dreht sich die Magnetnadel augenblicklich so, dass sie, nach einigen Schwingungen, mit der

Ovale rechtwinklig steht, von deren magnetischer Achse die Einwirkung des Erdmagnetismus überwunden wird. Wenn der Multiplicator 60 bis 100 Gewinde hat, so kann man Wirkungen von Zink- und Kupferscheiben, deren Seiten nicht $\frac{1}{2}$ Zoll Länge haben und welche mit an der Zunge befeuchtetem Löschpapier verbunden sind, auf die Magnetnadel hervorbringen. Man stellt dann den Multiplicator mit dem magnetischen Meridian parallel, und im Augenblicke, wenn die Kette geschlossen wird, dreht sich die Magnetnadel mehrere Grade östlich oder westlich. Man hat dieses Instrument bis zu einem solchen Grade von Empfindlichkeit gebracht, dass es darin alle übrigen zur Entdeckung von Berührungs-Elektricität angewandten Instrumente übertrifft. Seine Anwendungsweise gehört aber eigentlich in das Gebiet der Physik. — Auch die durch Reiben erregte Elektricität kann auf gleiche Weise auf die Magnetnadel wirken; nur muss dazu der umsponnene Drath des Multiplicators viel dicker sein, mehr Windungen, z. B. 200 bis 500, haben, und die Windungen unter einander, z. B. durch Wachstafft, gut isolirt sein. Eine darin aufgestellte Magnetnadel giebt sowohl die von einer Elektrisirmaschine ausströmende, als auch die Elektricität der Atmosphäre zu erkennen, wenn das eine Ende des Multiplicators mit der Erde verbunden, und das andere isolirt hoch in die Atmosphäre hinaufgeführt wird.

Sturgeon hat eine Methode entdeckt, wodurch die durch Elektricität erregte magnetische Polarität bis zu einem erstaunlichen Grade verstärkt werden kann. Man lässt ein Stück Eisen von 20 bis 30 Zoll Länge und $\frac{3}{4}$ bis 1 Zoll Durchschnitt in Gestalt eines Hufeisenmagnets biegen. Man umwindet es alsdann mit einem dicken, mit Seide umsponnenen Messingdrath, so dass es von dem einen Ende bis zum anderen in einer Spirale eingeschlossen ist. Wird durch diese Spirale ein elektrischer Strom geleitet, so wird das Eisen magnetisch, und ein daran hängender Anker kann dann leicht 100 Pfund und darüber tragen. Diese Polarität hört bei Unterbrechung des elektrischen Stromes auf; das Eisen behält wohl eine Polarität, die aber bald wieder verschwindet. Die magnetische Polarität wird zwar durch zunehmende Grösse des elektrischen Paares vermehrt, allein in einem sehr geringen Verhältniss zur Zunahme der Grösse vom Paare.

Dagegen wird sie durch Zunahme der Dimensionen in der Masse des Eisens bedeutend vermehrt. Auch nimmt sie auf eine bewundernswerthe Art zu, wenn man den um das Eisen gewundenen Drath, statt ihn aus einer Spirale bestehen zu lassen, in mehrere zertheilt, indem man z. B. das Eisen in einer Strecke von $1\frac{1}{2}$ Zoll umwindet, darauf eine gleich lange neue Spirale folgen lässt, und so fortfährt. Die zuführenden Enden der einzelnen Spirale vereinigt man dann in ein einziges, und eben so alle wegführenden Enden, und lässt nun den elektrischen Strom sich durch alle Spirale auf einmal vertheilen. Mit einem einzigen Paare von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll Fläche gelang es, dem Anker des Eisenmagnets Lasten von mehr als 100 Pfund tragen zu lassen, und vermittelst grösserer Paare Lasten von mehreren hundert Pfunden. Andere Metalle als Eisen werden auf diese Weise nicht mehr magnetisch, als was eine Folge der Polarität des elektrischen Stromes ist. Stahl wird weniger stark polarisch, behält aber die erhaltene Polarität. Die Ursache der verstärkten elektromagnetischen Polarität im Eisen, bei einer solchen Vorrichtung, möchte wohl noch nicht genügend anzugeben sein, und steht ohne Zweifel mit der Frage im Zusammenhang, was den Unterschied begründet zwischen der beständigen Polarität des Magnets und der vorübergehenden magnetischen Polarität, wie sie die Körper durch den elektrischen Strom erhalten.

Die platte oder federförmige Spirale zeigt natürlicher Weise nur unbedeutend verstärkte Wirkungen. Wenn man eine Stahlnadel quer darüber legt, ohne dass sie jedoch die Spirale berühren kann, so wird diese Nadel auch polarisch, aber die Enden erhalten beide den nämlichen Pol, und die entsprechenden Pole liegen in der Mitte zusammen, wie folgende Linie zeigt  , ganz wie wenn man eine Nadel zwischen den Gewinden einer Schraubenspirale magnetisiren wollte. Um die Ursache einzusehen, ist ein Blick auf das obenangeführte Schema hinreichend.

Die, nächst der Oersted'schen merkwürdigste Entdeckung in diesem Gebiet ist gewiss die von dem englischen Chemiker Faraday entdeckte elektromagnetische Bewegung. Derselbe hat durch Versuche ausgemittelt, dass die elektromagnetische Polarität davon abhängt, dass sie in dem einen Pole des Magnets ein Streben hervorbringt, unaufhaltsam um den elektr.

Strom rechts hin zu laufen, während der andere, in umgekehrter Richtung, links sich zu bewegen strebt. Da also beide mit gleicher Kraft zu entgegengesetzten Punkten hinstreben, muss die Achse der Polarisation der Nadel sich rechtwinklig gegen den elektr. Strom stellen. Wenn der entladende Metalldrath, statt in horizontaler Richtung zwischen den Polen der Säule angebracht zu werden, von oben nach unten geleitet wird, wo er sich endlich in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäss endigt, in welchem ein zweiter Drath die EE zum andern Pole leitet, und wenn ein leichter Magnet, z. B. eine magnetische Nähnadel, am einen Ende mit Platindrath so beschwert wird, dass sie etwas in's Quecksilber hineinsinkt und eine vertikale Stellung annimmt, während dass sie einen Pol aufwärts wendet, so fängt dieser Magnet an, sobald die Entladung der Säule durch den vertikalen Drath geschieht, um diesen sich kreisförmig zu bewegen. Diese Bewegung fährt so lange fort, als noch eine elektr. Entladung statt findet. Kommt die + E von oben, und ist der aufwärts gerichtete Pol der Nadel Nordpol, so geht sie von der rechten zur linken Seite. Wird der Pol der Nadel oder die Richtung der Elektricität im entladenden Drath verändert, so kreist die Nadel von der linken zur rechten Seite hin. Ist der Magnet unbeweglich im Quecksilber befestigt, der Drath dagegen beweglich, so kreist dieser nach denselben Gesetzen rund um den Magnet. Man kann diese Erscheinung darstellen, wenn man am Ende eines horizontal gelegten, breiten oder platten Magnetstahls, ein kleines mit Quecksilber gefülltes Gefäss von Glas oder Porzellan stellt, von welchem ein Metalldrath zu einem Metalle der einfachen elektr. Kette geleitet wird, während dass der Leiter vom andern Metalle sich mit einer Oehse, einige Zoll über dem Quecksilbergefäss, endigt. In diese Oehse hängt man einen Platindrath, welcher in's Quecksilber hineinreicht, der aber am untern Ende mit einem kleinen Stück Kork versehen ist, um das tiefere Eindringen in's Quecksilber zu verhüten. Sobald die elektrische Kette geschlossen ist, bewegt sich dieser Drath um den Polpunkt des Magnets, welcher nicht am äussersten Ende des Stahls, sondern etwas nach innen zu gelegen ist. Diese Bewegung fährt fort, so lange die EE den Drath durchströmen. In diesem Versuch ist die Richtung der Bewegung des Drathes nicht ein Kreis um die polarische Achse

des Magnets, sondern er geht in einer solchen Richtung um den Pol herum, dass er diese Achse schneidet. — Um die elektromagnetische Bewegung noch einfacher darzustellen, nimmt man, wie Fig. 35. zeigt, eine 4 Zoll lange gläserne Röhre, welche einen halben Zoll im Durchmesser hat, und verstopft die beiden Enden mit Kork. Durch den einen Pfropfen wird ein eiserner Drath so geleitet, dass er an beiden Seiten über dem Pfropfen einen Zoll hervorragt, worauf dieses Ende unterwärts gewendet und Quecksilber in die Röhre so hoch hineingegossen wird, dass der Eisendrath nur mit der Spitze daraus hervorragt. Durch den obern Pfropfen wird ein Metalldrath gesteckt, welcher sich innerhalb der Röhre mit einer Oehse endigt, in welche ein Platindrath, der bis an's Quecksilber reicht, gehängt wird. Verbindet man jetzt den unteren Drath mit dem einen Metall der elektr. Kette, und den obern mit dem andern, so entladen sich die EE durch die Verbindung zwischen dem Quecksilber und dem beweglichen Drath in der Röhre. Wenn man darauf den Pol eines starken Magnets gegen das äussere Ende des unteren eisernen Draths setzt, so wird dieser polarisch und der im Innern der Röhre aufgehängte Drath fängt an, um das Ende des Eisendraths sich kreisförmig zu bewegen. Vertauscht man die Pole des Magnets, so kehrt der Drath um und bewegt sich in entgegengesetzter Richtung. Es gelang Faraday durch passende Vorrichtungen den entladenden Drath durch den Einfluss der magnetischen Polarität der Erde zu kreisförmigen Bewegungen zu bringen, wo er dann immer Kreise beschreibt, deren Ebene gegen die Linie, durch welche die Neigung der Magnetnadel ausgedrückt wird, rechtwinklig ist.

Zu den Versuchen mit der elektromagnetischen Bewegung braucht man eine kräftige Kette; man bedient sich daher am liebsten dazu eines sehr grossen Paares, das nach Art des Hare'schen Calorimotors eingerichtet ist.

Auch wird die Bewegung der Dräthe erleichtert, wenn die Oberfläche des Quecksilbers mit etwas Salpetersäure befeuchtet wird, um die Oxydhaut fortzuschaffen, womit es oft überzogen ist, und welche die Rotation hindert. Man hat das Princip dieser Bewegung auf verschiedene Arten angewendet, deren Beschreibung indessen ganz in das Gebiet der Physik gehört.

Humphry Davy hat eine Bewegung entdeckt, die von der Elektricität allein hervorgebracht wird, auf welche indessen der Magnet einen grossen Einfluss äussert. Durch den Boden eines Glasgefässes führte er in einer Entfernung von 3 Zoll von einander 2 Kupferdräthe von $\frac{1}{6}$ Zoll Durchmesser, die, ausser ihren sehr gut polirten Spitzen, ganz mit Wachs überzogen waren. Hierauf wurde Quecksilber in das Glas gegossen, so dass es $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{10}$ Zoll über den Enden der Dräthe stand. Wurde ein sehr grosses und kräftiges elektrisches Paar durch diese Dräthe entladen, so erhöhte sich das Quecksilber über den Enden der Dräthe und bildete Kegel von $\frac{1}{12}$ oder höchstens $\frac{1}{10}$ Zoll Höhe, von deren Spitze aus nach allen Richtungen Wellen flossen, so dass nur der Punkt, wo sich diese begegneten, in Ruhe blieb. Wurde der Pol eines Magnets, in einem Abstande von einigen Zollen, über einen dieser Kegel geführt, so verkleinerte sich dieser, wurde breiter, und die Undulation nahm ab. Kam der Magnet noch näher, so wurde die Fläche des Quecksilbers eben, und es fing an, um den Magnet zu rotiren, was in dem Grade an Schnelligkeit zunahm, je mehr der Magnet genähert ward; und wurde der Magnetpol ganz nahe an die Oberfläche des Quecksilbers gebracht, so entstand auf derselben Stelle, wo der Kegel war, eine rotirende Vertiefung. Dass diese Bewegung nicht durch die Erwärmung verursacht wurde, die durch die elektrische Entladung entstehen konnte, wurde durch besondere Versuche ausgemittelt. Als der Versuch mit geschmolzenem Zinn, statt des Quecksilbers, gemacht wurde, so zeigten sich dieselben Erscheinungen. So lange man den Magnet nicht anwendete, konnte keine Rotation bemerkt werden, und kleine Stücke Eisendraths, die um und auf den Kegel gelegt wurden, drehten sich stets rechtwinklig gegen die Linie, welche beide Kupferdräthe verband, lagen übrigens unbeweglich, selbst auf der Spitze des Kegels. Da bei diesem Versuche die Bewegung über beiden Dräthen dieselbe ist, so ist diess ein neuer Beweis für das Vorhandensein zweier Elektricitäten, wovon man, besonders in England, sich noch nicht überzeugt hatte.

Oersted erklärt die elektromagnetischen Erscheinungen durch eine in entgegengesetzter Richtung statt findende, schraubenförmige Bewegung der beiden EE. Die + E windet sich rechts und stösst den Nordpol der Nadel ab, indem die Win-

dungen der — E links gehen und den Südpol der Nadel zurückstossen. Obgleich es in der That schwer ist, einzusehen, warum die EE ihren Weg so verlängern sollten, so muss man doch gestehen, dass Oersted's Hypothese sowohl die Richtungen erklärt, in welchen die elektromagnetische Polarität wirkt, als auch die Bewegungen, die dadurch hervorgebracht werden, und welche, als Oersted diese Ansicht aufstellte, noch nicht entdeckt waren.

Die vollkommene Uebereinstimmung der magnetischen Polarität in der elektromagnetischen Spirale, mit der unserer gewöhnlichen Magnetstäbe, hat Ampère zu der Vermuthung veranlasst, dass die Polarität der letzteren auch von elektrischen Strömen, die mit der Polarisationsachse rechte Winkel machen, herrühren könnte. Auch die Polarität der Erde wäre nach dieser Ansicht eine Folge von dergleichen elektrischen Strömungen, welche, durch einen von den Strahlen der Sonne erregten elektr. Strom von Osten nach Westen, entstehen würden. Natürlicherweise können solche Muthmaassungen, sie mögen noch so wahrscheinlich sein, nicht eher angenommen werden, als man gültige Beweise dafür gefunden hat.

Der magnetische Zustand eines, Elektricität entladenden, Leiters hat uns in den Stand gesetzt, elektrische Ströme in Fällen zu entdecken, in denen man, ohne dieses Hülfsmittel, nie etwas von ihnen bemerkt haben würde. Seebeck entdeckte, mit Hülfe desselben, dass in Metallen, welche sich an zwei, von einander entfernten, Stellen berühren, von denen die eine erhitzt wird, ein elektrischer Strom entstehe, welcher die Metalle mit vollkommen derselben Art Polarität, wie bei Entladung des elektrischen Paares, magnetisch macht. Um diese elektrischen Phänomene von einander unterscheiden zu können, nennen wir, nach Oersted's Vorschlag, die längst bekannten hydroelektrische, und die von Seebeck entdeckten thermoelektrische. Die einfachste Weise, thermoelektrische Erscheinungen hervorzubringen, ist, wenn man von Wismuth oder Antimon eine Stange, von z. B. 8 Zoll Länge und $\frac{3}{4}$ Zoll Dicke, giesst, und dann die Enden mit einem möglichst dicken Messingdrathe umwindet, dessen Enden 4 bis 5mal um die Enden der Stange gewunden werden, und dessen übriger Theil so gebogen wird, dass das Ganze ein Rectangel bildet, wovon 3 Seiten vom Drathe und die 4te

von der Stange gebildet wird. Uebrigens beruht nichts Wesentliches auf der Form des Apparates. Wird nun das eine Ende der Stange an der Stelle erhitzt, wo sie mit dem Messingdrathe umwunden ist, so wird das ganze Rectangel magnetisch und stellt eine darunter gehaltene Magnetnadel fast rechtwinklig gegen die Direction des Metalles. Statt den Messingdrath um die Stange zu winden, kann man beim Giessen in jedes Ende der Stange das Ende eines Bügels von Messing- oder Kupferblech einschmelzen. — Die Metalle folgen, in den thermoelektrischen Versuchen, nach ganz anderen elektrischen Beziehungen auf einander, als in den hydroelektrischen, bei welchen letzteren ihre chemischen Eigenschaften ihr Verhalten zu bestimmen scheinen. Seebeck leitet diess davon ab, dass in letzteren alle Phänomene durch die elektrische Beziehung des Metalles zur Flüssigkeit, die hier mitwirkend ist, bestimmt werden, wogegen die thermoelektrischen Phänomene einzig und allein von dem den Metallen eigenen elektrischen Verhalten herrühren. Indessen ist diese Erklärung nicht ganz hinreichend, da, bei den bekannten Versuchen mit der Contacts-Elektricität zwischen zwei Metallen, keine Flüssigkeit mitwirkt, welche die hydroelektrische Beziehung bestimmt. Bei den thermoelektrischen Versuchen scheint die verschiedene Leichtigkeit, mit der sich die Wärme nach beiden Seiten von der erwärmten Stelle aus mittheilt, die Hauptursache der elektrischmagnetischen Phänomene zu sein, und da verschiedene Metalle dabei stets auf eine bestimmte Art verschieden wirken, so müssen auch dadurch bestimmte Verschiedenheiten in der Richtung des elektrischen Stromes bei jedem einzelnen Metalle entstehen.

Stellt man die Metalle nach der verschiedenen Direction, welche sie der Magnetnadel in der thermoelektrischen Reihe geben, in einer Reihe auf, so bilden Wismuth und Antimon die beiden entgegengesetzten Enden, auf die Weise, dass Wismuth mit allen Metallen, welche damit zu einer thermoelektrischen Kette verbunden werden, den Nordpol einer unter das Wismuth gestellten Magnetnadel nach Westen dreht, während Antimon unter gleichen Umständen denselben nach Osten wendet. Wird die Magnetnadel darüber gestellt, so werden natürlicher Weise die Richtungen umgekehrt. In der thermo-

elektrischen Reihe folgen die gewöhnlicheren Metalle in folgender Ordnung auf einander:

Wismuth	Kupfer
Quecksilber, Nickel	Iridium, Osmium
Platin	Silber
Palladium	Zink
Kobalt, Mangan	(Graphit)
Zinn	Eisen
Blei	Arsenik
(Messing)	Tellur
Rhodium	Antimon.
Gold.	

Diese Reihe ist so zu verstehen, dass ein jedes dieser Metalle mit denen, welche über ihm stehen, dem Nordpole einer Magnetnadel, die bei diesem thermoelektrischen Zustande unter dieselben gestellt wird, eine westliche, und mit denen, welche unter ihm stehen, eine östliche Abweichung giebt.

Oersted und Fourier haben gezeigt, dass, wenn man zwei gebogene Metallstangen, z. B. von Antimon und Kupfer, an ihren Enden zu einem Rectangel, einer Ellipse oder einem Zirkel zusammenlöthet, und dann von mehreren gleich dicken, aber kurzen, wechselsweise zusammengelötheten Stangen von denselben Metallen eine ähnlich gebildete und gleich grosse Figur macht, beide gleich stark magnetisch werden, wenn bei ersterer die eine der Verbindungsstellen, und bei der anderen immer die zweite Löthung erwärmt wird. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die Anzahl der Paare auf die Zunahme der Stärke des elektrischen Stromes keinen Einfluss habe; die magnetischen Phänome werden aber um so schwächer, je weniger Vereinigungspunkte an der aus mehreren Abwechselungen bestehenden Figur erwärmt werden. Wenn man die eine Verbindung an einem thermoelektrischen Paare öffnet, und die getrennten Enden mit den Enden eines Multiplicators verbindet, so werden die elektromagnetischen Phänomene wenig bemerkbar darin, weil der darin erregte elektrische Strom eine zu geringe Intensität hat, um den langen und schmalen Drath des Multiplicators durchlaufen zu können; stellt man aber denselben Versuch mit dem Apparate an, der aus mehreren abwechselnd zusammengelötheten Metallstücken besteht, so wird

die Polarität im Multiplicator um so stärker, je mehr Juncturen erhitzt, d. h. je mehr thermoelektrische Paare in Wirksamkeit gesetzt werden. Diess zeigt, dass hier, ähnlich wie bei den hydroelektrischen Erscheinungen, die Anzahl der Paare die Menge der Elektricität nicht in demselben Verhältnisse vermehrt, wie die Intensität durch ihr Bestreben, sich in Gleichgewicht zu setzen.

Nobili hat eine Vorrichtung erfunden die aus vielen (10 bis 50) solcher thermoelektrischer Paare von Antimon und Wismuth besteht, so gebogen, dass je die zweite Junctur in eine Büchse zu liegen kommt, worin sie, um in einer gleichen und nur langsam sich ändernden Temperatur erhalten zu werden, mit Harz umgossen werden, während die zwischen liegenden Juncturen frei hervorstehend bleiben und den Temperatur-Veränderungen ausgesetzt sind. Werden die Enden der äussersten Paare mit einem sehr empfindlichen elektromagnetischen Multiplicator verbunden, so wird der Apparat elektrisch und die Magnetnadel weicht bei so kleinen durch Abkühlung oder Erwärmung bewirkten Temperatur-Veränderungen ab, wie sie von keinem anderen Instrument angezeigt werden. Diese Vorrichtung ist daher das empfindlichste Thermoskop und übertrifft bei weitem selbst das Luftthermometer *).

Zur Hervorbringung der thermoelektrischen Erscheinungen bedarf es nicht einmal zweier verschiedener Metalle; die Bedingung zu ihrer Erregung kann von einem einzigen, durch stellenweise vorhandene Ungleichheiten in seiner Textur und seinem Zusammenhang, erfüllt werden. Seebeck goss Ringe von Antimon, von Wismuth und von Zink, bei deren Festwerden gewisse Theile schneller abgekühlt wurden, als andere, und dadurch eine dichte oder feinkörnige Textur erhielten, während dagegen der langsamer erkaltete Theil krystallinisch wurde. Wurden diese Ringe an irgend einem der Berührungspunkte der ungleich beschaffenen Theile erwärmt, so wurde der Ring magnetisch, wobei sich der körnige Theil gegen den krystallinischen wie ein fremdes Metall verhielt.

---

*) Nobili stellt dasselbe, um es für noch geringere Temperaturwechsel empfindlich zu machen, in den Brennpunkt eines concaven Metallspiegels.

Becquerel hat gezeigt, dass, wenn das eine Endstück des elektromagnetischen Multiplicators erhitzt, und während es noch glühend ist, mit dem kalten Ende berührt wird, eine in den Multiplicator gestellte Magnetnadel in Bewegung gesetzt werde. Dieser Versuch glückt sehr leicht, und um so besser, je dicker der Drath des Multiplicators ist. Ist er dünn, so kann man die Enden zusammenbiegen oder zu einem dichten Spiral aufwickeln, um mehr Metallmasse zu gewinnen. Werden die Enden des Multiplicators zusammengelöthet, oder geschieht die Erhitzung weit vom Contactspunkte, so werden keine magnetische Phänomene bemerkbar, berührt man aber dann den Drath in der Nähe der erhitzten Stelle mit einem grösseren und kalten Stücke desselben Metalls, so sieht man aus der Bewegung der Magnetnadel, dass ein elektrischer Strom entsteht. Diess beweist, besser als ein anderer Versuch, dass die Bedingung zur Erregung des elektrischen Stromes nicht allein in Erhitzung eines Punktes, sondern auch darin besteht, dass die Wärme auf der einen Seite dieses Punktes schneller abgeleitet wird und nicht gleichmässig nach beiden Seiten strömt, wodurch gleichbeschaffene elektrische Ströme in entgegengesetzter Richtung entstehen und einander aufheben würden. Diese Ungleichheiten in Ableitung der Wärme entstehen durch den grossen Unterschied in der Temperatur, wenn das kalte Ende des Multiplicators das glühende trifft, oder wenn die eine Seite der erwärmten Stelle künstlich abgekühlt wird, wobei die Wärme schneller nach der kalten strömt. — v. Yelin erhitzte Metallstangen von 7 bis 8 Zoll Länge und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke, von dem einen Ende nach der Mitte zu, und kühlte die andere Hälfte mit Eis ab. Die Stange wurde dadurch transversal polarisch, und der Nordpol der Magnetnadel wich unter dem warmen Theile nach Osten und unter dem kalten nach Westen. Wurde die Stange in der Mitte erhitzt und die Enden abgekühlt, so entstand eine ähnliche Polarität und durchaus so, als wenn zwei Stangen mit den erhitzten Enden an einander gelegt worden wären.

Auch Flüssigkeiten wirken in der thermoelektrischen Reihe. Seebeck hat gefunden, dass concentrirte Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, ihre Stelle über dem Wismuth haben, dagegen die concen-

trirten feuerfesten Alkalien, in entgegengesetzter Ordnung, unter dem Antimon. Durch Verdünnung mit Wasser rücken die Säuren mehr nach der Mitte der Reihe, wogegen die Alkalien nach der Verdünnung ihre Stelle behalten. Sowohl Wasser als liquides, d. h. in Wasser aufgelöstes, kaustisches Ammoniak fallen ungefähr mitten in die Reihe.

Die thermoelektrische Polarität bringt, ähnlich der hydroelektrischen, die rotirende Bewegung hervor. Cumming hat gezeigt, dass ein Rectangel, dessen eine Hälfte aus Platindrath, die andere aus Silberdrath besteht, welche an den entgegengesetzten Ecken zusammengelöthet sind, und welcher, auf einem Pivot über dem Pol eines Magnets hängend, mittelst einer Lampe an der unteren zugelötheten Ecke erhitzt wird, anfängt, um die Achse des Magnets zu rotiren, und damit so lange fortfährt, als die Lampe da ist. Macht man ein Kreuz von zwei solchen Rectangeln, welche gerade in dem Punkte aufgehängt werden, in dem sie sich schneiden, so geht die Rotation noch besser vor sich*). Marsh hing zwei solche Kreuze von Rectangeln mit ihren Nägeln auf die aufwärts gekehrten Pole eines Hufeisenmagnets auf, und stellte dann eine brennende Spirituslampe zwischen beide Schenkel. Die Kreuze fingen hierauf an zu rotiren und fuhren damit so lange fort, als die Lampe brannte. Die Ungleichheit in der Erwärmung wird hier dadurch bewirkt, dass die eine Löthung in einer unteren Ecke des Rectangels ist und bei der Rotation dem Feuer am nächsten kommt, da dagegen die andere in einer oberen Ecke ist und der Flamme weniger nahe kommt.

Gleich wie in den hydroelektrischen Paaren eine weit grössere Quantität Elektricität mit einer viel geringeren Intensität, als bei den Erscheinungen der Frictions-Elektricität, wirkt, eben so scheint bei den thermoelektrischen Erscheinungen eine noch grössere Menge Elektricität, aber mit einer noch geringeren Intensität, als bei den hydroelektrischen, zu wirken, und wahrscheinlich ist diese geringe Inten-

*) Um diese Rectangeln aufhängen zu können, macht man in die Mitte der nach unten gewendeten Seite eine Ausbiegung im Drathe, ungefähr so ____|‾‾|____, in welcher der Pivot steht, welcher das Rectangel trägt.

Intensität die Ursache, dass man auf thermoelektrischem Wege bis jetzt noch keine Art elektrochemischer Wirkung, selbst nicht auf diejenigen Körper hervorbringen konnte, welche sonst am leichtesten durch den Durchgang der Elektricität afficirt werden. Es ist in diesem Augenblicke nicht möglich, alle die Resultate vorherzusehen, zu welchen diese unerwartete Entdeckung führen kann. Wir werden aber hoffentlich dadurch endlich den inneren Zusammenhang dieser Grundkräfte begreifen lernen.

Endlich habe ich im Vorbeigehen noch der Entdeckung von Arago zu erwähnen, dass Körper, die mit einer gewissen Geschwindigkeit unter dem Einflusse eines magnetisch polarischen Körpers rotiren, ebenfalls Wirkungen äussern, welche anzeigen, dass sie magnetisch geworden sind. Diesen Umstand hat man Rotations-Magnetismus genannt. Und ferner der merkwürdigen Entdeckung von Faraday, dass man durch Annäherung oder Entfernung eines Magnetpols zu oder von spiralförmig gewundenen Dräthen von Eisen oder anderen Metallen in diesen einen elektrischen Strom erregen kann, der nicht allein durch die Magnetnadel zu entdecken ist, sondern sich auch durch elektrische Funken und schwache, aber doch deutliche chemische Wirkungen in Flüssigkeiten, durch welche er geleitet wird, zu erkennen giebt *). Selbst Körper, die unter dem magnetischen Einfluss des Erdpols rotiren, brachten bei Faraday's Versuchen Elektricität hervor. Diese Entdeckung, dass die magnetische Kraft das Vermögen

*) Um den magnetischen Funken hervorzubringen, umwickelt man den mittleren Theil des Ankers eines horizontal gelegten Hufeisen-Magneten, von etwa 10 bis 12 Pfund Tragkraft, mit ungefähr 50 Windungen in mehreren Lagen eines mit Seide besponnenen, $\frac{1}{4}$ Linie dicken Kupferdraths, entblösst die beiden, 6 bis 7 Zoll langen Drathenden a b und c d Fig. 36. Tafel I. von Seide, und biegt sie in die Ebene des Magnets, so dass sie sich bei c berühren. In dieser Lage bleiben sie leicht, wenn man die Stellen a und c an der Drathspirale mit einem Faden festbindet. Sowohl beim Abreissen als beim raschen Wiederansetzen des Ankers an die Pole erscheint, indem die Drathenden auf einen Augenblick auseinander springen, an der Trennungsstelle fast jedesmal ein lebhafter Funke. Um die Berührung noch sicherer zu machen, kann man an dieser Stelle die Dräthe mit etwas Quecksilber amalgamiren.

besitzt, elektrische Phänomene zu erregen, wird ohne Zweifel zur Erforschung des inneren Zusammenhanges dieser polaren Kräfte führen. Dieser Gegenstand gehört aber gänzlich in das Gebiet der Physik, in welchem wir uns vielleicht ohnediess schon zu lange aufgehalten haben.

WÆGBARE EINFACHE STOFFE.

Einfache wägbare Materien sind solche, welche wir noch nicht in andere Bestandtheile zu zerlegen vermochten. Diess beweist jedoch nicht, dass sie wirklich einfach sind; aber wenn sie aus einfacheren Grundmaterien zusammengesetzt sind, so sind diese uns wahrscheinlich unbekannt, und die Kräfte, auf denen ihre Verbindung beruht, zu gross, als dass sie durch irgend eines der uns zu Gebote stehenden Mittel überwunden werden; sie verhalten sich folglich, in Beziehung auf uns, wie einfache Körper. Ihre Anzahl ist sehr gross, und beläuft sich gegenwärtig auf 54. Sie finden sich in und auf der äussern Rinde des Erdkörpers in sehr verschiedener Menge (seine innere Beschaffenheit ist uns gänzlich unbekannt). Einige von ihnen machen die Hauptbestandtheile der Gebirge und der Erde aus, z. B. Sauerstoff, Kiesel, Kalium, Calcium, Aluminium, Kohle; andere dagegen kommen weniger allgemein vor, z. B. Kupfer, Silber, Gold, Platin; und noch andere trifft man so sparsam an, dass es schwer hält, sich davon hinreichende Mengen zur Untersuchung ihrer Eigenschaften zu verschaffen, z. B. Yttrium, Tantalum. Eine sehr beschränkte Anzahl von einfachen Körpern bildet die Grundstoffe für die organische Natur, d. h. sie sind Bestandtheile der lebenden Körper, in welchen sie auf eine solche Weise verbunden sind, dass diese Art von Verbindungen nur durch den, für uns vollkommen unbegreiflichen Einfluss des Lebens gebildet werden kann; sie sind daher der Gegenstand einer ganz eignen chemischen Lehre. Die Beschreibung der einfachen Körper und ihrer Verbindungen zerfällt folglich in zwei bestimmt unterschiedene Theile, in die unorganische und in die organische Chemie. Da das Studium der letzteren ohne eine gründliche Kenntniss der ersteren ganz unmöglich ist, so werde ich zuerst das Verhalten der wägbaren Körper in der unorganischen Natur, d. i. im Mineralreiche, und bei den Versuchen, welche wir mit ihnen

anstellen, oder in der Anwendung, welche wir davon machen, durchgehen.

UNORGANISCHE KŒRPER.

Bei Beschreibung der einfachen Körper ist es eine sehr grosse Erleichterung für das Gedächtniss, sie, nach irgend einem Principe, in mehrere Klassen einzutheilen. Die Gründe für eine solche Eintheilung können mehrfach sein. Die Wahl beruht auf dem Endzwecke, den man beabsichtigt. Das Ziel, das ich hier suche, ist, dem Anfänger zur Eindringung in die Wissenschaft die grösste Erleichterung zu verschaffen, und ihn, während er durch ihr Studium eine grosse Anzahl von Thatsachen einsammelt, endlich zur Kenntniss ihres wissenschaftlichen Zusammenhanges zu leiten.

Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, dass bei Entladung der elektr. Säule durch flüssige Körper gewisse Stoffe sich gewöhnlich an dem positiven Pole, und andere an dem negativen ansammeln. Der Sauerstoff geht immer und ohne Ausnahme zu dem positiven, und Kalium immer und ohne Ausnahme zu dem negativen Pole. Diess giebt uns eine Art an, die Körper zwischen diesen beiden Extremen zu ordnen, je nachdem sie bei Zersetzung ihrer Verbindungen häufiger zu dem einen als zu dem andern Pole gehen, und wodurch eine Reihe zwischen Sauerstoff und Kalium entsteht, in welcher die Körper der einen Hälfte elektronegative Körper, d. h. solche, welche vorzugsweise zu dem positiven Pole, und die der andern Hälfte elektropositive, d. h. solche, welche vorzugsweise zu dem negativen Pole gehen, genannt werden können; und diese Reihe bildet, richtig aufgestellt, die Basis für die Chemie, als ein wissenschaftliches System von Thatsachen und deren Ursachen. Aber diese Ordnung ist keinesweges diejenige, nach welcher die Körper am leichtesten zu studiren sind. Man begreift sie erst richtig, nachdem man die Körper kennen gelernt hat. Ich werde deshalb der ausführlicheren Entwickelung der elektrischchemischen Ideen erst am Ende der unorganischen Chemie eine Stelle einräumen, nachdem ich nämlich voraussetzen kann, dass sich der Leser eine hinlängliche Bekanntschaft mit den Eigenschaften der Körper erworben habe.

Gewisse Körper kommen so allgemein vor, und sind mit so wirksamen Verwandtschaften begabt, dass wir uns ihrer vorzugsweise bei unsern Versuchen oder dem Studium der übrigen bedienen. Die Kenntniss derselben macht die erste Möglichkeit, in der Wissenschaft weiter zu kommen, aus. Sie wären also diejenigen, welche zuerst abgehandelt werden müssten; wollte man aber die Körper in der Ordnung aufstellen, nach welcher sie bei unsern Versuchen oft in Anwendung kommen, und auf die Weise, wie es die älteren Chemiker thaten, ehe noch die Wissenschaft die gegenwärtige höhere Ausbildung erlangt hatte, so würde hierdurch leicht eine Verwirrung in den Begriffen des Lernenden verursacht werden können. Es ist deshalb nothwendig, im Ganzen einer wissenschaftlichen Ordnung unter den Körpern zu folgen, sie aber bisweilen aufzuopfern, um eine grössere Leichtigkeit für den Lernenden zu gewinnen.

Unter den einfachen Körpern zeichnet sich ein Theil durch eigene, bestimmte äussere Charaktere aus, und wir nennen sie Metalle, andere dagegen haben sie nicht, und sind nicht metallische. Nach dieser Verschiedenheit hat man die Körper in nicht metallische, die ich mit einem Worte, Metalloïde, nennen werde, und in Metalle eingetheilt. Diese Eintheilung, die ich hier zu befolgen gedenke, steht in einigem Zusammenhange mit den chemischen und elektrisch-chemischen Eigenschaften der Körper, denn alle Metalloïde gehören zu denjenigen, welche theils für sich selbst, theils in Verbindung mit Sauerstoff, vorzugsweise zum positiven Pole gehen und folglich elektronegativ sind. Indess sind auch unter denen, welche zu den Metallen gerechnet werden, eine Menge ähnlicher, und versucht man, die Gränzen zwischen den Klassen zu bestimmen, so findet man, dass die Körper, hinsichtlich ihrer Eigenschaften, von der einen Klasse zu der andern übergehen, und zwar mit so kleinen Abstufungen, dass gewisse Körper mit gleichem Rechte zu der einen wie zu der andern Klasse gebracht werden können.

Metalloïde,

oder nicht metallische Körper.

Die allgemeinen Charaktere dieser Körper, wodurch sie sich von den Metallen unterscheiden, sind im Allgemeinen die mangelnde Leitungs-Fähigkeit für Elektricität und Wärme, verbunden mit einem geringen spec. Gewicht, welches das des Wassers nicht um dreimal übersteigt. Es sind ihrer 12:

Sauerstoff	Brom
Wasserstoff	Jod
Stickstoff	Fluor
Schwefel	Kohlenstoff
Phosphor	Bor
Chlor	Kiesel.

Unter diesen Stoffen zeichnen sich die drei ersten dadurch aus, dass sie in Ermangelung hinreichender Cohäsionskraft an und für sich nicht anders als in Gasgestalt, und daher nur vermöge ihrer Vereinigungs-Verwandtschaft zu andern Körpern, und nur in Verbindung mit diesen, in flüssiger oder fester Gestalt dargestellt werden können. Wegen ihrer Schwerkraft werden sie fortwährend von der Erdmasse angezogen, erhalten sich aber über ihrer Oberfläche in steter Gasgestalt, so lange sie frei und ungebunden sind. Dasselbe gilt von allen andern wirklich permanenten Gasarten. Diese Körper würden, wenn sie keine Schwerkraft besässen, d. h. von der Erdmasse nicht angezogen würden, sich für unsere Wahrnehmung ganz so, wie die gebundene Wärme verhalten. Wir würden nämlich ihre Wirkungen sehen; wenn wir aber ihren Zutritt zu andern Körpern nicht durch die Gewichtzunahme der letztern auf der Wage auszumitteln vermöchten, so würden wir, wie es ehemals geschah, ehe wir sie noch hinreichend kannten, und wie es noch jetzt mit der Wärme der Fall ist, ihre Anwesenheit bloss als eine Formveränderung derjenigen Körper betrachten, mit welchen sie sich vereinigen. Hätten die Basen dieser beständigen Gasarten eine grössere Schwerkraft, oder befänden sie sich auf einem Planeten, welcher eine vielfach grössere Anziehungskraft als unsere Erde besässe, so würde vielleicht ihre Schwere den Mangel an hinlänglicher Zusammenhangs-Verwandtschaft (Cohäsionskraft) ersetzen,

und sie würden sich dann in fester oder flüssiger Gestalt zusammenhalten können.

In Anschung ihres chemischen Verhaltens theilt man die Metalloïde in Sauerstoff und in brennbare Körper, die sich mit dem Sauerstoff vereinigen können, wobei die meisten das gewöhnliche Verbrennungs-Phänomen, das Feuer, hervorbringen.

Einige theilen die Körper in brennbare und in verbrennende ein, zu welchen letzteren dann, ausser dem Sauerstoffe, mehrere andere, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel, gerechnet werden. Diese Eintheilung ist jedoch in sofern nicht passend, als die meisten Körper abwechselnd das eine und das andere sein können. Wenn z. B. Schwefel in Sauerstoffgas brennt, so ist der Schwefel ein brennbarer Körper, verbrennt aber Kupfer oder Eisen im Schwefelgase, so ist der Schwefel der verbrennende Körper.

I. Sauerstoff.

Der Sauerstoff kann für sich allein nicht in fester oder flüssiger Gestalt, sondern nur in Gasform dargestellt werden. Er findet sich gasförmig in der Atmosphäre enthalten, von welcher er etwas mehr als $\frac{1}{5}$ ausmacht, und geht als Bestandtheil in die meisten unorganischen Zusammensetzungen, so wie mit höchst wenigen Ausnahmen in alle organische Körper ein. Dieser merkwürdige Stoff wurde im J. 1774 zu gleicher Zeit von Scheele und von dem Engländer Priestley entdeckt, und von dieser Epoche an datirt sich auch die verbesserte Theorie der Chemie.

Um das Sauerstoffgas rein und frei von allen bedeutenden Beimengungen anderer Stoffe zu erhalten, pflegt man es gewöhnlich aus seinen Verbindungen mit verschiedenen Metallen durch Glühen auszuscheiden.

1. In eine kleine Retorte von Glas bringt man 100 Gran rothes oxydirtes Quecksilber, bekannt in den Apotheken unter dem Namen Hydrargyrum präcipitatum rubrum. In die Mündung des Retortenhalses befestigt man alsdann, vermittelst eines durchbohrten Korkes, luftdicht eine gebogene Glasröhre, wie Fig. 1. Taf. II. zeigt. Diese Röhre leitet man in eine Schale voll Wasser unter die Mündung einer ebenfalls mit Wasser gefüllten, umgestürzt hineingestellten Flasche (Fig. 2.), die

von einem über die Schale gelegten, mit einem Ausschnitte versehenen, Bretchen (Fig. 3.) gehalten wird. Die Retorte wird nun über einen kleinen Ofen mit glühenden Kohlen gestellt und allmählig mit Vorsicht erhitzt, damit sie nicht springe. So wie sie erwärmt wird, dehnt sich die in ihr eingeschlossene atmosphärische Luft aus, entweicht durch das Glasrohr und steigt in einzelnen Blasen durch das Wasser in die Flasche, aus welcher sie das Wasser verdrängt, das also in dem Maasse, als sie sich ansammelt, herabsinkt. Sobald sich so viel Luft in der Flasche angesammelt hat, als ungefähr in der Retorte und Gasleitungsröhre enthalten sein konnte, wird die Flasche von Neuem mit Wasser gefüllt und wiederum über die Mündung der Leitungsröhre gestellt. Das nun übergehende Gas ist ziemlich reines, von atmosphärischer Luft freies Sauerstoffgas. Die Hitze unter der Retorte wird dann etwas vermehrt, bis der Boden derselben zu glühen anfängt, wobei sich das Sauerstoffgas ziemlich schnell entwickelt. Das vorher rothe Quecksilberoxyd wird dabei allmählig schwarz, und in dem Verhältnisse, wie das Sauerstoffgas in die Flasche übergeht, setzen sich im Retortenhalse Quecksilbertropfen ab, die sich nach und nach zu grösseren Kugeln sammeln und durch das Rohr in die Schale fallen. Zuletzt wird die Retorte leer und der Versuch ist beendigt. — Sammelt man genau alles Quecksilber, welches sich in der Schale findet und im Retortenhalse sitzen geblieben ist, und wiegt es, so erhält man 92 Gran, also 8 Gran weniger, als das rothe Pulver wog, aus welchem das Sauerstoffgas entwickelt wurde. Das Sauerstoffgas hat sich in der Flasche angesammelt, doch bleibt ein kleiner Theil davon in der Retorte zurück, den man auf die Weise messen kann, dass man das Glasrohr, sobald keine Gasblase mehr herauskommt, mit einem gut passenden Korke verschliesst, und dann die Retorte langsam über dem Feuer abkühlen lässt, ohne das verkorkte Rohr aus dem Wasser herauszunehmen. Ist die Retorte völlig abgekühlt, so nimmt man den Kork heraus, wo dann das Wasser in dieselbe eindringt und den Raum ausfüllt, welchen das Sauerstoffgas bei dieser Temperatur weniger einnimmt, als bei der Glühhitze, wo das Rohr der Retorte verschlossen wurde. Man kann die Retorte, den Boden zu oberst, umkehren, und mit einer Feile auf zwei Seiten den Raum bezeichnen, welchen das Gas einnimmt. Wen-

det man die Retorte dann wieder um und füllt sie bis an die gemachten Zeichen mit Wasser, so kann man alsdann dieses messen und das Volumen des in der Retorte zurückgebliebenen Sauerstoffgases erfahren. Man hat bei diesem Versuch, mit Hinzurechnung des Rückstandes in der Retorte, ungefähr 16 Cubikzoll Sauerstoffgas erhalten; jeder Cubikzoll desselben aber wiegt bei der gewöhnlichen Sommerwärme ungefähr $\frac{1}{2}$ Gran. Das rothe Pulver bestand demnach aus 92 Theilen Quecksilber und 8 Theilen Sauerstoff.

2. Auf eine weit weniger kostspielige Weise wird das Sauerstoffgas aus schwarzem oxydirtem Mangan gewonnen, einem Minerale, welches unter dem Namen Braunstein im Handel vorkommt. Man bringt in eine (wie Fig. 4. a. Taf. II. gestaltete) eiserne Retorte, welche ungefähr ein Pfund fassen kann, so viel fein gestossenen Braunstein, dass dieselbe etwa bis zu $\frac{4}{5}$ gefüllt wird, verschliesst sie hierauf mit einem eingeriebenen, der Länge nach durchbohrten Eisenpfropf (Fig. 4. b.), der mit etwas angefeuchtetem Thon bestrichen und so in den Retortenhals hineingerieben wird, dass er sie luftdicht verschliesst. In das schmälere, röhrenförmige Ende des Pfropfes wird ein Glasrohr eingekittet, welches so gekrümmt ist, dass es, wie im vorigen Versuche, in eine grössere Schale mit Wasser geleitet und das Gas auf gleiche Weise in grösseren Flaschen aufgefangen werden kann. Da man aber bei dieser Vorrichtung mehrere Quart Gas erhält, so ist es bequemer, dasselbe in einem grösseren Gasbehälter von Blech aufzufangen, den ich im letzten Theile dieses Lehrbuches, unter dem Artikel Gasbehälter, besonders beschreiben werde. Die Eisenretorte wird nun in einen kleinen, aus vier Ziegelsteinen zusammengesetzten Ofen eingelegt, und durch Kohlenfeuer zum Glühen gebracht, ohne aber sogleich die Glasröhre einzukitten. Erst fängt Wasser an, sich in Dämpfen abzusondern, die bisweilen nach Salpetersäure riechen; dann kommt eine Luftart, welche das Feuer auslöscht, nämlich Stickgas, und so lange Wasserdämpfe und diese Luftart entweichen, wird kein Gas aufgefangen. Sobald man aber bemerkt, dass ein ausgeblasener, aber noch glimmender Span, den man an das Rohr der Retorte bringt, nicht mehr verlöscht, sondern im Gegentheil sich entzündet und mit ungewöhnlichem Glanze brennt, so wird die Glasröhre eingesetzt, die vorher mit Werg

und feuchtem Thon umschlagen und gehörig eingepasst werden muss, und das Gas wie im vorigen Versuche aufgefangen. Man erhält dabei, je nachdem alle Fugen mehr oder weniger luftdicht verkittet sind, aus einem Pfunde Braunstein dem Raume nach 12 bis 16 Quart Sauerstoffgas, wovon jedoch das zuerst und zuletzt übergegangene nicht recht rein ist und besonders aufbewahrt werden kann. Von dem dichten Schliessen der Fugen kann man sich überzeugen, wenn man mit einem glühenden Spane rings herum fährt, wo dann dieser an solchen Stellen, wo Sauerstoffgas herausdringt, zu brennen, oder doch mit lebhafterem Glanze zu glimmen anfängt.

In Ermangelung einer Eisenretorte kann man auch Sauerstoffgas aus Braunstein entwickeln, wenn man einen wohl vernagelten Flintenlauf zur Hälfte damit anfüllt und diesen Theil dann glühet. In die Mündung des Laufs kann man ein Glasrohr einkitten oder durch Kork befestigen, durch welches man das Gas in mit Wasser gefüllte Flaschen leitet. — Oder man kann auch den Braunstein in einer Glasretorte mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen und damit erhizzen, wobei die Masse bald in's Kochen kommt, und sich Sauerstoffgas in grosser Menge entwickelt.

Bei allen diesen Versuchen mit dem Braunstein wird das Mangan von einem Theile seines Sauerstoffs geschieden, der Gasgestalt annimmt und entweicht; während ein in geringerem Grade oxydirtes Mangan zurückbleibt, welches sich durch Hitze nicht weiter zerlegen lässt. Zu dem Versuche mit Schwefelsäure und Braunstein ist ein geringerer Hitzgrad erforderlich, weil die Vereinigungs-Verwandtschaft der Schwefelsäure zu diesem, in geringerem Grade oxydirten Mangan das Entweichen des überflüssigen Sauerstoffes erleichtert. Man hat geglaubt, dass ein geglühtes Manganoxyd in der Luft seinen Sauerstoff wieder annehmen und dann zu demselben Behuf wieder angewendet werden könne; diess ist aber unrichtig.

3. Die beste Methode von allen aber ist, das Sauerstoffgas aus dem chlorsauren Kali in einer Glasretorte ganz auf dieselbe Weise zu bereiten, die ich oben bei der Gewinnung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd beschrieben habe. Dieses Salz giebt 39 Procent seines Gewichts Sauerstoffgas

und zwar ohne Beimengung eines fremden Stoffes. Nur die atmosphärische Luft der Retorte kann das Gas einigermaassen verunreinigen; doch kann man auch diese grösstentheils entfernen, wenn man nach dem Einlegen des Salzes ein wenig Wasser zutropft, welches, ehe noch die Zerlegung des Salzes vor sich geht, Gasgestalt annimmt, und die Luft austreibt. Dabei muss man jedoch die Retorte so aufstellen, dass sie kein Luftzug treffen und abkühlen kann; auch muss man Acht geben, dass das Feuer sich nicht vermindere; denn wenn das Wassergas auf irgend einer Stelle bis unter + 100° abgekühlt wird, ehe noch die Entwickelung des Sauerstoffgases begonnen hat, so entsteht ein luftleerer Raum, und das Quecksilber oder Wasser, über welchem das Gas aufgefangen werden soll, tritt in die Retorte zurück und verdirbt den Versuch. Zum Erhitzen einer nur kleinen Retorte bedient man sich am besten einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug (S. Art. Lampe im letzten Th.), die eine leichte Regierung der Hitze gestattet.

Hat man Sauerstoffgas nur in kleiner Menge nöthig, wie es bei chemischen Untersuchungen nicht selten der Fall ist, so verfährt man folgendermaassen: An ein 3 bis 4 Zoll langes Stück einer Barometerröhre bläst man eine Kugel ungefähr von der Grösse einer Haselnuss (Fig. 5. Taf. II.), füllt die Kugel bis zu $\frac{3}{4}$ ihres Raumes mit chlorsaurem Kali und zieht alsdann die Röhre vor der Glasbläserlampe aus, indem man sie so biegt, dass der ganze Apparat die Gestalt von Fig. 6. bekommt. Die Kugel wird nun über der Flamme einer einfachen Weingeistlampe erhitzt, und man lässt anfangs etwas Gas verloren gehen, um mit Sicherheit alle atmosphärische Luft aus dem kleinen Apparate ausgetrieben zu haben. Wenn man kein Gas mehr braucht, lässt man das geschmolzne Salz wieder erkalten und kann es nachher noch öfter auf dieselbe Weise brauchen, ehe sein Sauerstoffgehalt erschöpft ist. — Bei der Bereitung des Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kali ist zu bemerken, dass das Gas gewöhnlich in der Leitungsröhre ein weisses Pulver absetzt, welches nicht selten bis in das Gefäss, worin man das Gas auffängt, mit fortgerissen wird. Dieses Pulver ist chlorsaures Kali, welches beim Kochen der flüssigen Salzmasse als feiner Staub mit empor geworfen und als schwacher Rauch vom Gase fortgeführt wird. Es zeigt

sich in der grössten Menge im Anfange, und verliert sich zuletzt, wenn die Salzmasse zu erstarren anfängt, gänzlich.

Sauerstoffgas kann auch durch Zersetzung des Salpeters (salpetersauren Kali's) erhalten werden, indem man denselben in einem vernagelten Flintenlauf in glühenden Fluss bringt. Das Gas entweicht unter gelindem Aufbrausen, und in dem Rohre bleibt eine Verbindung von Kali mit salpetriger Säure zurück. Der Salpeter giebt aber bei weitem weniger Gas als das chlorsaure Kali, und ausserdem ist das so erhaltene Gas gewöhnlich unrein; besonders enthält das zuletzt übergehende Stickgas beigemengt, dem durch das Eisen der Sauerstoff entzogen ist. Aus Porzellangefässen entwickelt, wird das Sauerstoffgas zuletzt durch salpetrige Säure verunreinigt, die durch die Einwirkung der Kieselerde und Thonerde des Gefässes vom Kali geschieden wird.

Ausserdem kann man auch Sauerstoffgas bereiten durch Glühen der als rothe Mahlerfarbe bekannten Mennige, eines Oxyds des Bleies, welches in der Hitze einen Theil seines Sauerstoffs verliert.

Um das Sauerstoffgas vollkommen rein zu erhalten, muss es über Quecksilber aufgefangen werden; denn über Wasser wird es von einer gewissen Menge Stickgas aus der atmosphärischen Luft verunreinigt, die in jedem Wasser enthalten ist.

Das Sauerstoffgas ist geruch- und geschmacklos. Sein eigenthümliches Gewicht verhält sich zu der atmosphärischen Luft nach meiner und Dulong's Wägung, wie 1,1026; nach Biot's, wie 1,10359; nach de Saussure's, wie 1,10562, und nach Thomson's, wie 1,111 zu 1,0000 Davy giebt es zu 1,127 an, was ohne Zweifel zu hoch ist.

Sehr merkwürdig ist es, dass das Sauerstoffgas das Licht weniger bricht, als irgend ein anderer bekannter Körper. Die absolute Strahlenbrechung desselben ist nach Biot und Arago 0,000560204, und verhält sich zur Strahlenbrechung der atmosphärischen Luft wie 0,86161 zu 1,000.

Seine specifische Wärme, mit einem gleichen Gewicht Wasser verglichen, verhält sich zur spec. Wärme des letztern wie 0,242: 1,000.

Es wird in sehr geringer Menge vom Wasser aufgelöst, verändert weder das Kalkwasser, noch die Lackmustinktur,

und unterhält das Verbrennen mit vielfach stärkerem Glanz und Hitze, als die atmosphärische Luft.

Taucht man in eine Flasche mit Sauerstoffgas einen glimmenden Span, so entflammt er sich augenblicklich und brennt mit weit hellerem Glanze als in der atmosphärischen Luft. Zieht man ihn zurück und bläst ihn aus, so entflammt er sich von Neuem, wenn man ihn wieder in die Flasche hält. Eben so verhält sich glimmender Feuerschwamm, der darin mit Flamme verbrennt. Phosphor, den man, in einen, an einem langen Eisendrathe befestigten, kleinen eisernen Löffel gelegt, angezündet in Sauerstoffgas eintaucht, brennt mit einem Lichte, welches unter allen Lichtentwickelungen dem Sonnenlichte an Glanz und Klarheit am nächsten kommt. Schwefel brennt im Sauerstoffgase mit einer schönen lasurblauen Flamme, muss aber dabei auf und nieder bewegt werden, weil sonst die durch das Verbrennen entstehende schweflige Säure den Zutritt des Sauerstoffgases zum Schwefel verhindert. Glimmende Kohle entzündet sich und brennt darin mit Flamme. Kurz, alle Körper, die in atmosphärischer Luft brennen, brennen noch weit heftiger im Sauerstoffgas. Manche, die entweder in der Luft gar nicht, oder nur bei einer ungewöhnlich hohen Temperatur brennen, entzünden sich und brennen sehr leicht im Sauerstoffgas, z. B. Eisen. Wenn man das Ende einer dünnen Stricknadel oder einer dünnen stählernen Uhrfeder umbiegt, an diesem Ende etwas glimmende Kohle befestiget, und dann den Drath in eine Flasche mit Sauerstoffgas bringt; so entzündet sich erst die Kohle, und wenn diese verzehrt ist, fängt der Drath selbst an zu brennen und schmilzt an dem untern Ende zu einer Kugel, die einen sternförmigen Strom von zischenden Funken auswirft. Die geschmolzene, oxydirte Kugel fällt ab, wenn sie zu schwer wird, und der übrige Drath fährt fort zu brennen und zu schmelzen, so lange das Sauerstoffgas nicht durch die eindringende atmosphärische Luft zu sehr verdünnt wird. Die herabfallenden Kügelchen haben eine so hohe Temperatur, dass sie, wenn man sie in's Wasser fallen lässt, noch lange darin fortglühen, und sich tief in das Glas oder Porzellan einschmelzen, auf welches sie fallen. Macht man den Versuch in einer Flasche von dünnem Glase, z. B. in einer Florentiner Flasche, so schmelzen die Kugeln das Glas und fallen unten durch. Will man daher das Gefäss bewahren, so

muss man den Boden mit Sand bedecken. Dieser Versuch ist übrigens einer der schönsten, welchen die Chemie aufzuweisen hat.

Vermischt man Blut mit Sauerstoffgas, so verschwindet dessen dunkle Farbe und wird schön hochroth. Diess ist die Veränderung, welche das Blut der lebenden Thiere beim Athemholen durch Einsaugen von Sauerstoffgas erleidet, und wodurch wenigstens zum Theil die thierische Wärme unterhalten wird. Sperrt man Thiere in Sauerstoff ein, so unterhält dasselbe das Athmen viermal länger, als ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft. Daher nannte man dieses Gas ehemals Lebensluft. Nimmt man das Thier nachher heraus, so findet man das Blut in seinen Venen weit röther, als vorher, und wenn es lange Sauerstoffgas eingeathmet hat, so befindet sich die Lunge in einer Art von entzündlichem Zustande. Lungensüchtige verschlimmern sich daher bedeutend durch das Einathmen dieser Luftart.

Jeder Körper, welcher im Sauerstoffgas verbrennt, verbindet sich mit Sauerstoff, und nimmt nun eben so viel am Gewichte zu, als der verzehrte Sauerstoff wog. Dabei entsteht, auf eine bis jetzt noch nicht hinreichend erörterte Weise, eine Vereinigung von Licht und Wärme, die wir Feuer nennen. Lavoisier und seine Zeitgenossen glaubten, dass es von der gebundenen Wärme herrühre, welche den Sauerstoff in beständiger Gasgestalt erhalte; seitdem man aber eingesehen hat, dass diese Erklärung nicht Genüge leiste, weil auch dann Feuer entsteht, wenn das Sauerstoffgas nicht condensirt wird, so nahm Crawford seine Zuflucht zu einer Veränderung in der specifischen Wärme des verbrannten Körpers, die, nach seiner Ansicht, geringer, als bei dem Sauerstoffe und dem brennbaren Körper vor ihrer Vereinigung sein sollte. Wir haben jedoch späterhin gefunden, dass auch diese Erklärungsart nicht richtig sei, und dass nicht allein manche verbrannte Körper eben so viel specifische Wärme haben, als ihre Bestandtheile, sondern dass auch manche, z. B. das Wasser, sogar eine grössere specifische Wärme, als ihre Bestandtheile für sich besitzen, daher, nach Crawford's Erklärung, bei Verbrennung des Wasserstoffs Kälte, statt des Feuers, entstehen müsste.

Es bleibt uns daher nichts weiter übrig, als das Feuer für

eine elektrische Erscheinung zu halten, welche hervorgebracht wird, wenn bei der Vereinigung der Körper die entgegengesetzten elektrischen Zustände derselben einander neutralisiren, wobei, nach unserer Ansicht, auf dieselbe Weise Feuer entsteht, wie bei Entladung der elektrischen Ladungsflasche oder des Blitzstrahls. Die weiteren Muthmassungen über diesen Gegenstand werde ich bei der Lehre von dem Einfluss der Elektricität, als chemischen Agens, in einem späteren Theile dieses Werks näher entwickeln, da wir hier so viel als möglich vermeiden müssen, Darstellungen von Thatsachen mit unsicheren theoretischen Ansichten zu vermengen.

Zum Anfangen des Verbrennens ist erforderlich, dass der brennbare Körper bis zu einem gewissen Grade erhitzt werde. Sehr wenige Körper besitzen die Eigenschaft, sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre zu entzünden und in der Luft zu brennen. Der Wärmegrad, welcher zur Entzündung eines brennbaren Körpers erfordert wird, ist gewöhnlich bedeutend niedriger, als der durch die Verbrennung entwickelte, so dass der einmal entzündete Körper nachher von selbst zum Fortbrennen hinreichend erwärmt bleibt. Die durch das Verbrennen entstehende Hitze ist um so grösser, je stärker die Verwandtschaft des brennenden Körpers zum Sauerstoffe ist, kann aber, nach der verschiedenen Dichtigkeit des Sauerstoffgases, bei einem und demselben brennbaren Körper verschieden sein. Am stärksten ist sie im reinen Sauerstoffgase; je mehr aber die kleinsten Theilchen dieses Gases durch Verdünnung oder durch Beimengung eines anderen Gases von einander getrennt werden, desto schwächer wird die beim Verbrennen entstehende Hitze. Daher brennt ein Körper mit minderer Wärme in der Luft, weil in dieser das Sauerstoffgas mit viermal so viel Stickgas gemengt ist. Stellt man sich vor, dass die Menge des Stickgases in der Luft sich vermehre, so kommt man zuletzt auf einen Punkt, wo die durch das Verbrennen entstehende Temperatur der zum Entzünden erforderlichen gleich wird und der Körper noch fortbrennt; wird aber der Sauerstoff noch mehr verdünnt, so kann das Verbrennen gar nicht mehr statt finden, wenn nicht der brennbare Körper durch irgend einen anderen Umstand auf dem zum Verbrennen erforderlichen Wärmegrade erhalten wird.

Aus einigen Berechnungen von Welter scheint hervor-

zugehen, dass bei der Verbrennung gewisse Körper, indem sie sich mit derselben Quantität Sauerstoff vereinigen, entweder gleiche Mengen Wärme, oder bestimmte Multipeln dieser Quantitäten frei machen. So z. B. zeigen die Versuche von Despretz, dass gleiche Mengen von Eis bei 0° geschmolzen werden, wenn sich 100 Theile Sauerstoffgas mit Kohle zu Kohlensäure, oder mit Wasserstoffgas zu Wasser verbinden. Dasselbe Verhältniss scheint statt zu finden, wenn diese 100 Theile Sauerstoff Holz, Wachs, Harz, Alkohol verbrennen. Indem diese Quantität aber Phosphor zu Phosphorsäure verbrennt, wird gerade doppelt so viel Eis geschmolzen, also doppelt so viel Wärme frei, als bei der Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenstoff. — Es ist gegenwärtig noch nicht möglich, zu entscheiden, ob aus diesen Beobachtungen der obige Schluss gezogen werden kann; jeden Falls aber verdient die beobachtete Uebereinstimmung alle Aufmerksamkeit.

Verschiedene Körper entzünden sich, d. h. fangen an, mit dem Sauerstoff sich zu vereinigen, bei einer Temperatur, bei der noch kein Glühen oder Leuchten statt findet, und solche Körper fahren fort, sich zu oxydiren, ohne dass Feuer entsteht, und zwar so, dass sie sich bloss heiss erhalten, dass jedoch beim Zutritt reinerer Luft Feuer zum Ausbruche kommt. Hierdurch entsteht ein zwiefacher, verschiedenartiger Verbrennungszustand, der eine bei der möglichst niedrigen, der andere bei der möglichst hohen Hitze, wobei die Produkte beider oft ganz verschieden sein können.

Die Thatsache, dass Körper, unter gewissen Umständen, bei derselben Temperatur sich weiter oxydiren können, bei welcher ihre Oxydation angefangen hat, und ohne dass Feuer dabei erscheint, hat zu der höchst interessanten Erfindung Davy's Anlass gegeben, das Feuerphänomen gleichsam von dem einen brennbaren Körper auf einen andern überzutragen, der weder oxydirt wird, noch brennt. Man befestiget nämlich auf ein Stückchen Campher oder an den Docht einer Weingeistlampe ein Stückchen spiralförmig gewundenen Platindrath, oder ein schmales Streifchen von sehr dünn ausgewalztem Platinbleche, mit 8 bis 10 Windungen, zündet dann den Campher oder die Weingeistlampe an und bläst nach einer Weile die Flamme mit einem kurzen Athemstosse schnell aus. Das Platin behält dabei, nach dem Verlöschen der Flamme, eine

höhere Temperatur, als die ist, bei welcher die Oxydation der Campher- oder Weingeist-Dämpfe ihren Anfang nimmt, und diese fahren daher bei Berührung des Platindrathes fort, sich auf Kosten der Luft zu oxydiren, und da der Platindrath die Wärme besser, als die Gase, leitet, so nimmt derselbe die dabei entwickelte Wärme auf, und fängt nach wenigen Augenblicken an zu glühen. Indem der Platindrath durch sein Glühen die Verflüchtung des Camphers oder Alkohols unterhält, fährt er zugleich fort zu glühen, so lange, bis von dem Campher oder Alkohol nichts mehr übrig ist.

Dasselbe geschieht auch, wenn man irgend eine brennbare Gasart in die Luft ausströmen lässt und einen erhitzten Platindrath in den Strom hält, nur mit dem Unterschiede, dass solche Gasarten, welche an sich sehr leicht entzündlich sind, dadurch in wenigen Augenblicken entzündet werden. Das Platin eignet sich am besten zu diesem Versuche, weil es hinlänglich wärmeleitend ist und sich nicht selbst oxydirt. Mit andern Metallen gelingt der Versuch ebenfalls, doch weniger gut und sicher; Eisen kommt darin dem Platin noch am nächsten, Silber und Gold scheinen für diesen Zweck aber zu starke Wärmeleiter zu sein und deshalb die Hitze abzuleiten. Bei allen diesen Versuchen beruht jedoch die Entzündung und Verbrennung nicht allein auf der Temperatur des Platins. Das Metall selbst, ungeachtet es keine Verbindung eingeht, wirkt dabei auf eine eigene Art mit. Beim Wasserstoffe werde ich auf diese Materie zurückkommen und ausführlicher dasjenige anführen, was uns die Erfahrung darüber gelehrt hat.

Einen mit Sauerstoff vereinigten Körper nennt man oxydirt oder verbrannt. Das Gewicht eines solchen Körpers beträgt so viel, als die Gewichte des brennbaren Körpers und des verzehrten Sauerstoffes zusammen genommen. Es ist aber sehr schwierig, diesen Versuch so anzustellen, dass man sowohl das unverzehrt zurückgebliebene Sauerstoffgas, als auch den verbrannten Körper wiegen kann. War das Sauerstoffgas völlig rein, und der brennbare Körper vermögend, dasselbe ganz zu verzehren, so verschwindet es gänzlich; wenn man z. B. eine Glaskugel mit Sauerstoffgas füllt, auf jede drei Cubikzoll ihres Inhalts einen Gran Phosphor hineinbringt, dann die Kugel luftdicht verschliesst und so weit erhitzt, dass der Phosphor sich entzündet und verbrennt, so wird, wenn man die

die Kugel nach dem Erkalten unter Wasser öffnet, dieses eindringen und die Kugel ausfüllen, dass nicht die geringste Luftblase darin bleibt.

Dieser Versuch lässt sich aber auf eine noch leichtere und glänzendere Weise bewerkstelligen, wenn man eine kleine Glasglocke von 5 bis 6 Zoll Länge mit Quecksilber füllt, in Quecksilber umstürzt, und dann ein Stückchen Phosphor hineinbringt, welches vermöge seiner Leichtigkeit durch das Quecksilber bis zum obersten Theile der Glocke emporsteigt. Hier schmelzt man den Phosphor auf die Weise, dass man einen heissen, aber nicht glühenden Schmelztiegel umgekehrt über die Glocke hält, jedoch so, dass er das Glas nicht berührt. Hierauf lässt man Sauerstoffgas in kleinen, einzelnen Blasen zu dem geschmolzenen Phosphor aufsteigen. Dieser verbrennt nun mit lebhaftem Glanze und das Sauerstoffgas verschwindet, so dass man zuletzt nur Phosphor und Phosphorsäure in der Glocke vorfindet.

Indem sich der Sauerstoff mit den einfachen Körpern verbindet, verändert er ihre Eigenschaften, und bringt Verbindungen hervor, die wir oxydirte Körper oder Oxyde nennen. Die Eigenschaften der Oxyde sind verschieden, 1) nach der Natur des brennbaren Körpers, der sich mit dem Sauerstoff verbunden hat; und 2) nach den verschiedenen Verbindungsstufen, die ein Körper mit dem Sauerstoff eingehen kann.

Schon oben erwähnte ich, dass wir die einfachen Körper in elektropositive und elektronegative eintheilen. Die meisten der letzteren bilden mit dem Sauerstoff eigene Verbindungen, die sich durch einen sauren Geschmack auszeichnen und daher den Namen Säuren bekommen haben. Die elektropositiven dagegen bringen Verbindungen hervor, die nicht sauer sind, sondern im Gegentheil die Eigenschaft haben, indem sie sich mit den Säuren verbinden, die sauren Charaktere derselben ganz zu vernichten, so dass also diese beiden Klassen von oxydirten Körpern einander eben so entgegengesetzt sind, wie die beiden Elektricitäten, nach denen sie benannt sind. Einige wenige elektropositive Körper bilden, mit einer gewissen Menge Sauerstoff, ein elektropositives, und mit einer grösseren Menge Sauerstoff ein elektronegatives Oxyd, d. h. eine Säure; so z. B. das Mangan.

Lavoisier, der die Eigenschaft des Sauerstoffs, mit dem Schwefel, dem Phosphor, dem Kohlenstoff Säuren hervorzu-

bringen, aufgefasst hatte, dem es aber, weil man die Zusammensetzung der ausgezeichnetsten elektropositiven Oxyde zu seiner Zeit noch nicht kannte, entgangen war, dass der Sauerstoff auch entgegengesetzte Verbindungen hervorbringt, betrachtete denselben als das ausschliesslich säureerzeugende Prinzip, und nannte ihn daher Oxygenium (von οξυς, sauer, γενναω, ich erzeuge). Es wurde aber nachher vollkommen erwiesen, dass es starke Säuren giebt, die keinen Sauerstoff enthalten, dass also jener Begriff unrichtig ist. Hätte man daher gegenwärtig diesem Körper einen Namen zu geben, so würde man ihn gewiss nicht Oxygenium (Sauerstoff) nennen; gleichwohl würde es, da nun einmal diese Benennung allgemein angenommen ist, ungeeignet sein, sie darum mit einer anderen vertauschen zu wollen, weil sie durch einen unrichtig aufgefassten Begriff veranlasst worden ist.

Mehrere Körper, namentlich die Metalle, besitzen im oxydirten Zustande eine pulverförmige, erdige Beschaffenheit; die älteren Chemiker nannten daher diese Oxyde Metallkalke, um dadurch ihre Analogie mit der Kalkerde zu bezeichnen, wiewohl sie noch nicht wussten, dass auch diese Substanz ein Metalloxyd ist.

Ein und derselbe Körper kann mehrere Oxydationsstufen besitzen, die sich, nach ihren verschiedenen Eigenschaften, in 3 Klassen eintheilen lassen. 1) Das Suboxyd ist die niedrigste Stufe; es kann sich nicht mit andern oxydirten Körpern vereinigen, ohne mehr Sauerstoff aufzunehmen. Diese Oxydationsstufe ist weniger allgemein und bis jetzt nur bei wenigen Körpern bekannt; vielleicht lernen wir aber mit der Zeit mehrere kennen. Zu den Suboxyden gehören die Häutchen, welche sich nach und nach auf metallischem Blei, Zink, Arsenik, Wismuth u. s. w. bilden.

2) Oxyde. Diese Klasse begreift die oxydirten Körper, welche sich unter einander verbinden können. Sie wird in zwei Unterabtheilungen getheilt: Elektropositive Oxyde oder Salzbasen, und elektronegative Oxyde oder Säuren. a) Salzbasen, häufig nur Basen genannt, werden durch die Verbindung der elektropositiven Metalle mit Sauerstoff gebildet, und sind das, was wir Alkalien, Erden und Metalloxyde nennen. Ein und dasselbe Metall kann mehrere basische Oxydationsgrade haben, viele haben zwei, einige haben drei

oder vier. Wir unterscheiden sie dann in der Benennung auf die Weise, dass der niedrigste Grad Oxydul und der höchste Oxyd genannt wird, z. B. Eisenoxydul und Eisenoxyd. In den Fällen, wo mehrere Oxyde da sind, sagen wir auch Sesquioxydul und Sesquioxyd, wie es an seinem Orte gezeigt werden soll. Einige Chemiker bedienen sich der griechischen Zahlwörter zur Unterscheidung der Oxydationsstufen, und sagen: Protoxyd, Deutoxyd, Tritoxyd u. s. w. b) Säuren werden diejenigen Oxyde genannt, welche von den elektronegativen Metallen und von den Metalloïden gebildet werden, und wovon die meisten einen mehr oder weniger deutlich sauren Geschmack haben. Auch diese haben mehrere Oxydationsstufen, welche man in der Benennung auf die Art unterscheidet, wie folgendes Beispiel von den vier Säuren des Schwefels zeigt: unterschweflige Säure, schweflige Säure, Unterschwefelsäure, Schwefelsäure. Diese Nomenklatur ist gewiss nicht sehr gut, aber sie ist einmal angenommen. — Der brennbare Körper in einer Säure oder Salzbasis wird ihr Radical genannt. Wenn sich Säuren und Salzbasen verbinden, so entstehen daraus eigene Körper, die sogenannten Salze, in welchen die Säure und Base einander gänzlich die Hauptcharaktere aufgehoben haben.

3) Die Superoxyde; sie enthalten so vielen Sauerstoff, dass sie, ohne einen Theil davon abzugeben, sich mit anderen Oxyden oder Säuren gar nicht verbinden können. Von dieser Beschaffenheit ist z. B. der sogenannte Braunstein, aus welchem, wie wir schon oben gesehen haben, der überschüssige Sauerstoff durch Glühen ausgetrieben werden kann.

Alle diese verschiedenen Oxydationsstufen erzeugen sich unter bestimmten Sprüngen von einer Stufe zur andern, ohne Zwischenstufen. Diese Sprünge geschehen gewöhnlich nach gewissen Gesetzen, so dass die Sauerstoffmenge, welche das Oxyd anfänglich enthielt, sich um $\frac{1}{2}$ oder 2 oder 3 Male vermehrt, das heisst, dass ein Atom vom Radical darin mit 1, 2, 3, u. s. w. Atomen Sauerstoff verbunden ist. Es sind hauptsächlich die Sauerstoff-Multipeln in den Oxyden, welche uns auf die, im Vorhergehenden angedeuteten Ideen von Atomen geleitet haben. Uebrigens kennen wir noch nicht alle Oxydationsstufen der brennbaren Körper; oft werden neue entdeckt, und es ist wahrscheinlich, dass alle brennbare Körper dieselbe Anzahl

Oxydationsstufen besitzen, in welchen sich die Sauerstoffmengen wie die Zahlen 1, 2, 3, 4, u. s. w. verhalten, so dass der Zuwachs an Sauerstoff das 2-, 3-, 4 u. s. w. fache von der Sauerstoffmenge des niedrigsten Oxyds ausmacht. Allein wir haben die Art und Weise, wie die meisten von ihnen hervorgebracht werden können, noch nicht entdeckt, und kennen bis jetzt nur erst diejenigen, in welchen die Bestandtheile durch die stärksten Verwandtschaftskräfte mit einander verbunden sind, und die daher bei unseren Versuchen vorzugsweise gebildet werden.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs dient zur Vergleichung der Atomgewichte der übrigen Körper. Es ist dabei die Einheit, gleichwie das specifische Gewicht des Wassers bei Vergleichung der specifischen Gewichte der Körper die Einheit ist. Es wird zu 100,000 gesetzt.

Beim Gebrauche der Atomgewichte gewährt es häufig eine grosse Bequemlichkeit, das Atomgewicht eines jeden Körpers mit einem besonderen Zeichen, gewöhnlich einem oder einigen Buchstaben, die an den lateinischen Namen des Körpers erinnern, zu bezeichnen. So wird das Atomgewicht des Sauerstoffs durch 0 ausgedrückt; da indessen dieser Körper so häufig und ungleich unter die übrigen Bestandtheile vertheilt, in die Mischung zusammengesetzter Körper eingeht, so pflegen wir auch die Atomgewichte des Sauerstoffs durch Punkte zu bezeichnen, die über das Atomgewicht-Zeichen des Körpers gesetzt werden, mit dem der Sauerstoff verbunden ist, indem die Anzahl der Punkte die Anzahl von Sauerstoff-Atomen ausdrückt. Wenn also S das Atom des Schwefels bedeutet, so drückt S̈ eine Verbindung von 1 Atom Schwefel mit 2 Atomen Sauerstoff, S̈̇ eine Verbindung von 1 Atom Schwefel mit 3 Atomen Sauerstoff aus. Man kann diess auch $S + {}_2O$, $S + {}_3O$, oder kürzer SO^2, SO^3 schreiben *).

Ehe ich die Lehre vom Sauerstoffe verlasse, muss ich, auf Veranlassung des so eben Angeführten, noch etwas über das merkwürdige Verhalten bemerken, das in Hinsicht der

*) Hierbei ist zu bemerken, dass eine oben und rechts gestellte Zahl nur das Atomzeichen, bei welchem sie steht, multiplicirt; eine in der Reihe und zur Linken stehende Zahl aber multiplicirt alle, bis zum nächsten Pluszeichen folgende Zahlen, z. B. $2SO^2 = 2$ At. Schwefel und 4 At. Sauerstoff.

Proportionen eintritt, in welchen der Sauerstoff mit anderen Körpern sich verbindet. Gay-Lussac entdeckte zuerst, dass, wenn das Sauerstoffgas sich mit anderen Körpern vereiniget, welche sich in Gasgestalt befinden, wie z. B. Wasserstoffgas oder Stickgas (die wir in der Folge kennen lernen werden), diese Vereinigung stets in einem solchen Verhältnisse erfolge, dass entweder beide Gasarten sich in gleichen Maasstheilen (Volumen) mit einander verbinden, oder das 2, 3 oder mehrere Maasstheile des einen Gases sich mit einem Maasstheile des anderen Gases vereinigen, so dass in den Verhältnissen kein Bruch vorkömmt.

Wiewohl wir nun nicht alle brennbare Körper in Gas verwandeln können, und die meisten von ihnen, die wir zu verflüchtigen im Stande sind, ihre Gasgestalt nur bei so hoher Temperatur beibehalten, dass wir sie nicht mehr zu messen vermögen, so haben wir doch Grund, zu vermuthen, dass die Verhältnisse, nach welchen der Sauerstoff sich mit den brennbaren Körpern verbindet, und selbst diejenigen Verhältnisse, nach welchen sich die brennbaren Körper unter einander selbst vereinigen, mit den relativen Maasstheilen dieser Körper bei derjenigen Temperatur in Uebereinstimmung stehen, bei welcher diese brennbaren Körper Gasgestalt annehmen würden, (diese Temperatur mag auch übrigens so hoch sein, als sie nur wolle) — und dass diese Vereinigung auf solche Weise geschehe, dass ein Volumen oder Maasstheil der einen Gasart entweder mit einem einzigen Volumen, oder mit 2, 3, 4 oder mehreren Volumen des anderen Gases sich verbinde. Man sieht, dass diese Volumen-Verhältnisse ganz in Uebereinstimmung mit dem vor sich gehen, was ich früher über die Zusammensetzung der Körper aus Atomen angeführt habe. Nimmt man an, dass in den Gasen aller einfachen Körper bei gleichem Volumen die Anzahl der Atome gleich ist, so bedient man sich bald des Wortes Atom und bald des Wortes Volumen, stets als gleich bedeutend und gleichen relativen Gewichten entsprechend.

Wir haben oben gesehen, dass der Sauerstoff eben so wohl Säuren als Salzbasen bilden kann. Aber gleich wie die säureerzeugende Eigenschaft nicht ausschliesslich ihm zukommt, ist er es auch nicht allein, welcher Basen hervorbringt. Wir kennen noch drei andere Körper, welche

diese Eigenschaft mit ihm theilen; diese sind unter den Metalloïden der Schwefel, und unter den Metallen das Selen und das Tellur. Diese drei Körper geben, mit den elektronegativen brennbaren Körpern, elektronegative Verbindungen, welche den Säuren analog sind, und, mit den elektropositiven Körpern, elektropositive Verbindungen, welche den Basen analog sind; und diese beiden Arten von Verbindungen können sich nachher gerade so einander neutralisiren, wie unter einander die Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen, indem sie dabei, wie diese, Salze hervorbringen.

Die ausgezeichnete Eigenschaft, mit den brennbaren einfachen Körpern zwei elektrisch verschiedene Reihen von Verbindungen eingehen zu können, gruppirt diese vier Körper, Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, zu einer bestimmten Klasse, die ich unter dem gemeinschaftlichen Namen *corpora amphigenia* (Amphigenstoffe, die zwei Reihen, nämlich Säuren und Basen, bilden) oder Säure- und Basenbilder begreifen werde. Die aus ihrer Verbindung entspringenden Salze bekommen den Namen Amphidsalze, zur Unterscheidung von anderen, weiter unten zu erörternden Salzen, welche aus der Vereinigung von nur zwei einfachen Körpern entstehen.

II. Brennbare Körper.

Man glaubte vormals, dass die Brennbarkeit aller Körper durch einen Stoff bedingt werde, welcher durch die ganze Natur verbreitet sei, beim Verbrennen eines Körpers entweiche, und welchem man den Namen Phlogiston gab. Allein man kannte damals weder den Sauerstoff, noch selbst die Natur des Verbrennungs-Phänomens, hatte auch noch nicht bemerkt, dass der verbrannte Körper stets an Gewicht zunimmt, wenn man die Produkte der Verbrennung sammelt und wägt. Nachdem Scheele entdeckt hatte, dass beim Verbrennen Sauerstoff verzehrt wird, und Lavoisier gefunden hatte, dass der verbrannte Körper eben so viel an Gewicht zunimmt, als das verzehrte Sauerstoffgas wog; da entstand die neuere Theorie des Verbrennens, auf welcher die wichtigsten Punkte der übrigen theoretischen Chemie beruhen und durch welche Lavoisier's Scharfsinn dieser Wissenschaft den höheren Grad der Ausbildung gab, den sie jetzt besitzt. Die Anhänger des

Phlogiston bemühten sich lange, Lavoisier's Theorie umzustossen, indem sie dem Phlogiston eine Eigenschaft zuschrieben, die sie negative Schwere nannten, vermöge deren ein Körper, der sich damit vereinigte, an Gewicht verlieren sollte. Diese Erklärungen sind jedoch nun gänzlich verworfen, das Phlogiston ist aus der Chemie verbannt, und Lavoisier's Lehre, die deshalb gleich anfangs den Namen der antiphlogistischen Chemie erhielt, durch vieljährige Erfahrungen vollkommen bestätiget. Bei der Lehre von der Oxydation der Metalle werde ich das Geschichtliche der phlogistischen und antiphlogistischen Chemie ausführlicher erwähnen.

1. Wasserstoff.

Der Wasserstoff, darum so genannt, weil er in Verbindung mit dem Sauerstoff Wasser bildet, kann, so wie der Sauerstoff, an und für sich nicht in fester oder tropfbarflüssiger Gestalt dargestellt werden, sondern er bildet eine eigene brennbare Gasart, welche man ehemals brennbare Luft nannte. Er findet sich, ausser im Wasser, in allen organischen Körpern, sowohl Thier- als Pflanzenstoffen, und ist folglich einer der häufigsten Bestandtheile unserer Erdkugel.

Um Wasserstoffgas darzustellen, scheiden wir es aus seiner Verbindung mit dem Sauerstoff, dem Wasser, aus, und zwar kann diess auf mehrfache Weise geschehen; immer aber ist es schwierig, dasselbe vollkommen rein zu erhalten.

Die gewöhnlichste Weise, dieses Gas darzustellen, besteht darin, dass man Zink in einem Gemische von Wasser und Schwefelsäure auflöst. Das Zink hat zum Sauerstoff grosse Verwandtschaft; dennoch aber vermag es nicht bei gewöhnlicher Luft-Temperatur denselben dem Wasserstoff im Wasser zu entziehen. Aber die Gegenwart einer Säure, die mit einer starken Verwandtschaft zum Oxyd dieses Metalles begabt ist, bewirkt, dass die beiden gleichzeitig erregten Verwandtschaften, nämlich die des Zinks zum Sauerstoff, und die der Säure zum Zinkoxyd, die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff im Wasser überwinden. Letzteres wird also zerlegt und sein Wasserstoff in Freiheit gesetzt; da aber dieser in ungebundenem Zustande nur als Gas bestehen kann, so entweicht er aus dem flüssigen Ge-

mische unter Aufbrausen und kann als Gas aufgesammelt werden.

Zu diesem Versuche hat man nur eine Flasche nöthig, die mit einem durchbohrten Korkstöpsel verschlossen wird, durch welchen man luftdicht eine gebogene Glasröhre gesteckt hat, wie Fig. 7. Taf. II. zeigt. Da es aber in den meisten Fällen, wo man dieses Gas zu entwickeln hat, grosse Bequemlichkeit gewährt, die Schwefelsäure allmählig in kleinen Antheilen hinzufügen zu können, ohne nöthig zu haben den Kork abzunehmen, wodurch atmosphärische Luft in die Flasche dringen und sich dem Wasserstoffgas beimengen würde, so führt man besser noch eine zweite und gerade Röhre durch den Kork, welche bis in die Flüssigkeit taucht, und deren obere Mündung trichterförmig erweitert ist. Fig. 8. A. Taf. II. zeigt die Einrichtung eines solchen Apparats. Durch den Trichter giesst man allmählig die Schwefelsäure hinzu. Natürlicherweise kann kein Theil des Gases durch diese gerade Röhre entweichen, weil ihre untere Mündung von der Flüssigkeit verschlossen ist. Es ist gut, wenn diese Röhre etwas weit, ihre untere Mündung aber verengt ist, wie B. Fig. 8., damit die eingegossene Säure nicht Luftblasen mit sich fortreisse, welche das Gas verunreinigen würden.

Zu Anfang des Versuchs enthalten das Wasser und der damit nicht angefüllte Raum der Flasche atmosphärische Luft, die sich dem Wasserstoffgas beimengt, dasselbe also verunreinigt. Daher darf man die ersten Antheile des Gases, welche diese Luft wegführen, nicht auffangen, wenn man reines Gas haben will. Allein man kann die Gegenwart von Luft in der Flasche gänzlich vermeiden, wenn man diese, nebst der gebogenen Röhre, zu Anfang ganz mit Wasser anfüllt, die Mündung der letzteren mit dem Finger luftdicht zuhält, und nun Schwefelsäure durch den Trichter eingiesst. Das sich entwickelnde Gas kann nicht entweichen, treibt aber, indem es sich in dem oberen Theil der Flasche ansammelt, einen Antheil der Flüssigkeit in der geraden Röhre in die Höhe; auf welche Weise man fortfährt, bis wenigstens ein Viertel des Inhalts der Flasche mit Gas erfüllt ist. Alsdann öffnet man die gebogene Röhre und verschliesst die gerade mit dem Finger, bis aus ersterer das darin enthaltene Wasser ausgeflossen ist. Ohne diese letztere Vorsicht würde

hierbei die gebogene Röhre wie ein Heber wirken, und in die Flasche Luft einziehen. Nachher geht die Entwickelung des Gases ohne weiteres Hinderniss vor sich.

Indem sich das Zink auflöst, erhitzt sich die Flüssigkeit allmählig, wodurch die Gasentwickelung sehr beschleunigt wird. Endlich tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Wasser in der Flasche mit schwefelsaurem Zinkoxyd gesättigt ist, und dieses beim Erkalten desselben heraus krystallisirt. Wenn die Flüssigkeit anfängt, concentrirt zu werden, lohnt es sich nicht mehr der Mühe, noch weiter Säure hinzuzufügen; es ist dann besser, sie mit einem frischen Gemische von Wasser und Säure zu wechseln.

Das Wasserstoffgas kann über Wasser oder über Quecksilber aufgefangen werden. Nur bei Anwendung von destillirtem Zink ist es als einigermaassen rein zu betrachten. Das gewöhnliche käufliche Zink enthält Arsenik und etwas Schwefel, und liefert ein durch Arsenik- und Schwefel-Wasserstoffgas verunreinigtes und dadurch unangenehm riechendes Gas. Die Gegenwart des Arseniks erkennt man, wenn man das Gas durch eine, an einer Stelle schwach glühende Glasröhre leitet, in der sich alsdann, nach einer halben Stunde, gleich hinter der glühenden Stelle, ein schwarzer Ueberzug von Arsenik bildet. Die Gegenwart des Schwefels entdeckt man, wenn man den Gasstrom auf ein, mit der verdünnten Auflösung von basischem, essigsaurem Bleioxyd getränktes Stückchen Leinwand leitet, welches, durch Bildung von Schwefelblei, anfangs gelblich, dann roth und zuletzt schwarz wird. Von diesen fremden Einmengungen kann man das Wasserstoffgas befreien, wenn man es zuvor durch zwei hintereinander befindliche Röhren leitet, wovon die erste ein mit Quecksilbersublimat- (Quecksilberchlorid-) Auflösung getränktes, zusammengewickeltes Stück Leinwand, und die zweite kleine Stücke von Kalihydrat enthält. Das Arsenikwasserstoffgas wird in der ersten, und das Schwefelwasserstoffgas in der zweiten Röhre absorbirt.

Zur Bereitung des Wasserstoffgases pflegt man auch zuweilen Eisen, statt Zink, in Schwefelsäure aufzulösen. Da aber das Eisen stets Kohle enthält, so ist das auf diese Weise erhaltene Gas auch stets mit einem Kohlenwasserstoff, der ein stinkendes, sehr flüchtiges Oel ist, verunreinigt.

Aus Stabeisen erzeugt es sich in geringerer Menge; aber Stahl, und namentlich Gusseisen, erzeugen es in solcher Menge, dass man es aufsammeln kann, indem man den Wasserstoffgasstrom durch Alkohol leitet, welcher sich nachher beim Vermischen mit Wasser trübt und den ölartigen Körper allmählig absetzt.

Das Wasserstoffgas kann endlich aus dem Wasser auch dadurch abgeschieden werden, dass man letzteres in Gasform über glühendes Eisen leitet. Es ist zwar keine vortheilhafte Darstellungsweise dieses Gases, aber der Versuch verdient darum erwähnt zu werden, weil er eine sehr einfache Vorstellung von der Zersetzung des Wassers in seine beiden Bestandtheile giebt, und hierbei durch die Temperatur bewirkt wird, was bei der vorhergehenden Darstellungsart die Gegenwart der Säure thut. Ein gewöhnlicher Flintenlauf wird mit dicht zusammengewickeltem Eisendrath angefüllt und durch einen länglichen Ofen gelegt, in dem er glühend gemacht werden kann. In das eine Ende des Rohrs befestigt man, vermittelst eines Korks, den Hals einer halb mit Wasser angefüllten Retorte, und in das andere Ende eine Gasleitungsröhre. Sobald der Flintenlauf bis zum vollen Glühen erhitzt ist, bringt man das Wasser in der Retorte zum Kochen, welches nun in Gasgestalt über das glühende Eisen streichen muss, und dabei von demselben auf die Weise zersetzt wird, dass sich sein Sauerstoff mit dem Eisen verbindet, und sein Wasserstoff als Gas entweicht. Hat man das Eisen vor dem Versuche gewogen und wiegt es nachher in dem oxydirten Zustande wieder, so findet man, dass es an Gewicht zugenommen hat, und diese Gewichtszunahme entspricht der Menge des entwickelten Wasserstoffgases in dem Verhältniss, wie Sauerstoff und Wasserstoff im Wasser enthalten sind.

Das Wasserstoffgas bricht die Lichtstrahlen $6\frac{1}{2}$ mal stärker, als die atmosphärische Luft, oder genauer: sein Brechungsvermögen verhält sich zu dem der atmosphärischen Luft wie 6,61436: 1,00000. Bei völliger Reinheit ist es geruchlos; so erhält man dasselbe, wenn man ein Amalgam von Kalium und Quecksilber mit Wasser übergiesst, in welchem Falle sich das Kalium auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser oxydirt. Setzt man aber dem Wasser eine Säure oder auch Salmiak zu, was die Gasentwickelung beschleunigt, so nimmt das Gas

sogleich denselben Geruch an, den es bei seiner Entwickelung aus verdünnten Säuren mit destillirtem Zink bekommt. Dieser Geruch kann daher nicht dem Wasserstoffgase selbst angehören, sondern muss von andern aufgelösten Stoffen herrühren.

Sein specifisches Gewicht verhält sich zum spec. Gewichte der Luft wie 0,0688 bis 0,0689: 1,000, nach Wägungen, die ich in Gesellschaft mit Dulong angestellt habe. Früher hatte man sein eigenthümliches Gewicht zu 0,073 gefunden.

Seine specifische Wärme verhält sich zu der Luft, dem Gewichte nach, wie 13,08: 1,00. Mit einem gleichen Gewichte Wasser verglichen, verhält sich die specifische Wärme des Wasserstoffgases = 3,88: 1,00.

Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist 6,2398. Es wird mit H bezeichnet. Allein der Wasserstoff hat eine überwiegende Neigung, sich in paarigen Atomen mit anderen Körpern zu vereinigen, und selten kommt es vor, dass er sich in geraden Zahlen mit ihnen verbindet. Dieser Umstand, den er mit mehreren anderen Körpern, namentlich unter den Metalloïden, gemein hat, macht es häufig wünschenswerth, ein solches doppeltes Atom mit einem besonderen Zeichen ausdrücken zu können. Diess geschieht durch einen Strich, den man durch das untere Dritttheil des Buchstabens zieht, nämlich wie $\bar{H}$. Das diesem Zeichen entsprechende doppelte Atomgewicht des Wasserstoffs ist 12,4795.

Einige Chemiker, namentlich englische, nehmen das doppelte Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit an, aus folgenden Gründen: 1) weil sie das Wasser als aus gleichen Atomen beider Elemente zusammengesetzt betrachten; 2) weil das Atomgewicht des Wasserstoffs von allen das niedrigste sei; und 3) weil sie vermuthen, die Atomgewichte aller übrigen Körper seien gerade Multipeln vom doppelten Atomgewicht des Wasserstoffs. Sehr viele nähern sich diesem Verhältniss, z. B. das des Sauerstoffs, welches, mit dem des Wasserstoffs, als Einheit, verglichen, 8,013 ist, was jene Chemiker gerade zu 8 annehmen. Am Schlusse der unorganischen Chemie werde ich indessen zeigen, dass dieses gerade multiple Verhältniss nicht von der Erfahrung bestätigt wird, so weit wenigstens die Genauigkeit bei den Analysen bis jetzt kommen konnte.

Das Wasserstoffgas ist leicht entzündlich und brennbar

und bei seiner Verbrennung wird Wasser gebildet. Dabei entbindet es, nach Despretz, so viel Wärme, als nöthig wäre, um das 315,2fache seines Gewichts Eis von 0° Temperatur zu schmelzen. Hält man an die Mündung einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche einen brennenden Körper, so entzündet es sich und brennt mit einer schwachen, beim Tageslicht kaum sichtbaren Flamme zur Oeffnung der Flasche heraus. Diese Flamme ist völlig weiss, wenn das Gas völlig rein war, ausserdem ist sie bald bläulich, bald grün u. s. w. Mischt man das Wasserstoffgas in der Flasche mit atmosphärischer Luft und zündet es an, so verbrennt es auf einmal mit einem kleinen Knalle. Wenn man der Oeffnung einer Röhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, ein brennendes Licht nähert, so entzündet sich das Gas und brennt am Ende der Röhre mit einer kleinen, schwach leuchtenden Flamme.

Die Vereinigung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase fängt schon bei einer Temperatur an, die durchaus nicht bis zum Leuchten geht, so dass das Gemenge beider Gase schon durch einen heissen, aber nicht glühenden Platindrath entzündet werden kann. Man glaubte anfangs, dass hierbei die Temperatur des Platindrathes das hauptsächlich Wirksame sei. Erman fand, dass schon + 50° Temperatur im Platindrathe hinreichend ist, nach einigen Augenblicken die Entzündung des Gases zu bewirken; aber Döbereiner entdeckte im Jahre 1823, dass das Platin selbst dabei eine so grosse Rolle spiele, dass sich das Wasserstoffgas, wenn das Platin fein zertheilt ist, durch dessen Mitwirkung an der Luft entzünden kann, selbst bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkte. Zu diesem Endzwecke ist es aber erforderlich, dass das Platin, neben einem hohen Grade mechanischer Zertheilung, eine ganz reine Oberfläche habe. Um diese höchst interessante Erscheinung hervorzubringen, braucht man sich nur des schwammigen porösen Platins zu bedienen, wie man es durch Glühen von sogenanntem Platinsalmiak reducirt hat, und es mit einer kleinen Zange in einigem Abstande vor die Oeffnung einer Röhre zu halten, durch welche man Wasserstoffgas in die Luft ausströmen lässt. Das Platin wird im Augenblicke weissglühend, und kurz darauf entzündet sich das Gas, wobei sich die Temperatur des Platins wieder vermindert. Legt man das Platin auf den Boden eines Glases, in welches man Wasser-

stoffgas bläst, so sieht man, so wie das Metall zu glühen anfängt, die innere Seite des Glases sich mit Feuchtigkeit beschlagen, die durch Oxydation des Wasserstoffgases gebildet wurde. Die Erklärung hiervon ist, dass sich, durch eine Wirkung des Platins, deren Ursache wir noch nicht verstehen, der Sauerstoff der Luft mit dem ausströmenden Wasserstoffgase, an den Berührungspunkten mit dem Metalle, verbindet, und dass durch die dabei entstehende Wärme das Metall zum Glühen erhitzt wird, indem diese endlich so hoch steigt, dass sich das Gas entzündet. Nachdem sich dieses entzündet hat, geht die Wärmeentwickelung in der Wasserstoffgas-Flamme vor sich, und nicht mehr auf dem Platin, was folglich zu glühen aufhört. Das Platin verliert diese Eigenschaft nach zwei oder drei Tagen, und während sie abnimmt, vermindert sich auch die Temperatur, bis zu welcher das Platin durch die Verbindung der Gase erhitzt wird, so dass wohl eine Verbindung vor sich geht und Wasser gebildet, das Platin aber dadurch nicht so stark erhitzt wird, dass es glühet. Wird es in diesem Zustande zuvor erhitzt, so wirkt es mit um so grösserer Energie, es wird wieder durch das Gas glühend, und kann es entzünden. Diese Eigenschaft kommt jedoch nicht ausschliesslich dem Platin zu, aber dieses Metall scheint dieselbe in einem höheren Grade als irgend ein anderer Körper zu besitzen. Thénard und Dulong haben gezeigt, dass die Metalle Palladium, Rhodium und Iridium sie in fast gleichem Grade wie Platin haben, andere Metalle dagegen, z. B. Gold, Nickel und Osmium, in geringerem Grade, so dass sie entweder bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft die Vereinigung der Gase veranlassen, ohne glühend zu werden, oder bis zu einem gewissen Grade erwärmt werden müssen, ehe diese Wirkung eintrifft, was aber dann mit Energie geschieht. Auch nichtmetallische starre Körper, z. B. Kohle, Bimstein, Bergkrystall, Porzellan, Glas, haben alle die Eigenschaft, bei einer Temperatur unter + 350°, die Vereinigung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zu Wasser zu determiniren, jedoch ohne dadurch glühend zu werden, und ohne dass sich das Gas dadurch entzündet. Sie müssen dabei in Pulverform angewendet werden, und je scharfkantiger das Pulver ist, um so mehr Wasser wird unter übrigens gleichen Umständen gebildet. Flüssige Körper, z. B. Quecksilber, scheinen diese Eigen-

schaft bei Temperaturen unter + 350° nicht zu haben. Diese grössere Entzündlichkeit, in Berührung mit gewissen festen Körpern, ist auch nicht allein dem Wasserstoffe eigenthümlich, sondern allen andern brennbaren Gasen, obgleich keines von denen, die bis jetzt versucht wurden, diese Erscheinung so leicht hervorbringt, als das Wasserstoffgas. Sogar brennbare Körper scheinen, durch eine innige Mengung mit andern, weniger brennbaren einen höhern Grad von Entzündlichkeit zu erlangen, als wenn sie unvermengt sind *).

---

*) Diese Materie ist von so grossem Interesse, dass ich hier die specielleren Resultate von Thénard's und Dulong's vortrefflicher Untersuchung darüber anführen zu müssen glaube. Sie fanden, dass Platinschwamm (worunter ich die poröse zusammenhängende Platinmasse verstehe, welche beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibt) bei gewöhnlicher Temperatur der Luft das Wasserstoffgas entzündet, nachdem sich dieses mit Luft vermischt hat. Das Metall wird dadurch zuerst glühend, und gleich darauf entzündet sich das Gas, wenn es hinreichend zuströmt. Mit Wasserstoffgas allein findet keine Temperatur-Erhöhung statt, und ist es mit einer geringen Menge Sauerstoffgas vermengt, so wird zwar die Temperatur des Platins erhöht und Wasser gebildet, aber das Gas nicht entzündet. Wird der Platinschwamm einer sehr starken Weissglühhitze ausgesetzt, wodurch er dichter wird, so verliert er das Vermögen, mit Wasserstoffgas glühend zu werden, veranlasst aber dennoch eine langsame Wasserbildung, aber ohne dadurch erhitzt zu werden. Diese Eigenschaft beruht nicht allein auf der Zertheilung des Metalles, sondern auch auf einer gewissen Beschaffenheit seiner Oberfläche, welche sich durch Aussetzen an die Luft allmählig verliert. Thénard und Dulong haben, um diess auszumitteln, das Verhalten des Platins bei verschiedenen Formen untersucht. Ein Platindrath von $\frac{1}{20}$ Millimeter Durchmesser, und zu einer Spirale von 100 Umwindungen gewunden, hatte, als sie eben gemacht war, keine Wirkung auf einen Strom von Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur der Luft; aber bei + 300° determinirte er die Oxydation des Wasserstoffgases. Wurde er dagegen mehreremal hinter einander geglüht, nachdem er jedesmal wieder erkaltet war, so hatte er um so viel gewonnen, dass er bei + 50° bis + 60° auf das Gas zu wirken anfing. Wurde er nun in Salpetersäure gelegt, darauf mit Wasser abgewaschen und bei + 500° getrocknet, so erlangte er das Vermögen, sich in einem Strome von Wasserstoffgas zu erhitzen, und wurde glühend, wenn der Strom stark war. Schwefelsäure und Salzsäure wirkten ähnlich, aber schwächer. Der Drath behielt diese Eigenschaft nur einige Stunden lang an der freien Luft, 24 Stunden lang aber in einem verschlossenen Gefässe. Die Beschaffenheit des Gefässes hat

Wenn eine 8 bis 12 Zoll lange und 1 bis 2 Linien im Durchmesser weite Glasröhre an dem einen Ende zu einer

---

darauf keinen Einfluss. Der Drath verlor diese Eigenschaft innerhalb 5 Minuten, wenn er, an einer Handhabe von Lack befestigt, in isolirtes Quecksilber getaucht wurde. Ein starker Strom von feuchter oder trockner atmosphärischer Luft, von Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, oder kohlensaurem Gas, zerstörte dieselbe in gleicher Zeit. Kali, Natron und Ammoniak entzogen dem Drathe diese Eigenschaft nicht. Sie erregten sie sogar wieder bei einem Drathe, welcher sie durch die angeführten Behandlungen mehreremal erlangt und wieder verloren hatte. Feilspäne von Platin, erhalten durch eine Feile von mittlerer Feinheit, hatten im ersten Augenblicke, als sie abgefeilt waren, die Eigenschaft, unmittelbar auf den Wasserstoffgas-Strom zu wirken, sie nahm aber bei ihnen beständig ab, und hörte nach einer oder einigen Stunden ganz auf. Gelinde Glühung, oder noch besser Behandlung mit Salpetersäure, erweckte sie wieder, und, in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, behielten sie dieselbe dann mehrere Tage lang. Darauf geblasene Luft zerstörte sie, obgleich weniger schnell als beim Drathe. Unter Wasser abgefeilt, waren die Platinspäne ganz ohne Wirkung. Feine Blätter von Platin (solche wie Blattgold) hatten im ersten Augenblicke, als sie geschlagen waren, das Vermögen, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, auf das Wasserstoffgas zu wirken, verloren es aber innerhalb weniger Minuten. Sie nahmen es wieder in hohem Grade an, als sie in einem bedeckten Tiegel geglüht wurden, und behielten es, wenn sie in einem bedeckten Gefässe aufbewahrt wurden, mehr als 24 Stunden lang; blieben sie an der Luft, so verloren sie es zugleich mit dem Verschwinden der durch das Zusammendrücken im Tiegel entstandenen Falten, und neues Zusammenknittern stellte es nicht wieder her. Platinschwamm behielt diese Eigenschaft länger als die vorigen an offner Luft, wovon wahrscheinlich seine Textur, welche die innern Theile vor dem ungehinderten Einflusse der Luft schützt, die Ursache ist. Gelindes Glühen, oder Behandlung mit Salpetersäure, stellt wieder her, was er verloren hat. Einträukung von Wasser, Zublasen von Wasserdämpfen schwächten nicht sein Vermögen, und Zublasen von feuchter Luft verminderte es nicht mehr als trockene Luft. Platinpulver, erhalten von Platinsalmiak, der vor dem Glühen mit Kochsalz zusammengerieben war, hatte dieselbe Eigenschaft wie der Platinschwamm. Platinpulver, durch Zink aus einer Auflösung von Platin gefällt, hatte diese Eigenschaft in höherem Grade und behielt sie beständiger als irgend ein anderes Platinpräparat. Palladium, Rhodium und Iridium, auf ähnliche Art, wie das Platin behandelt, hatten vollkommen dieselbe Eigenschaft. Nickel, welches durch Glühen von oxalsaurem Nickeloxyd in einer Retorte erhalten war, determinirte ebenfalls

feinen Spitze ausgezogen, das andere Ende aber mittelst eines gut schliessenden Korkes in den Hals einer Flasche eingepasst wird, aus welcher durch Eisen oder Zink mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt wird, und man dann das Gas am Ende der Röhre anzündet*), so entsteht ein starker Ton wie von einer Glasharmonika, sobald man einen kleinen, wohlgetrockneten Glascylinder (wie Fig. 9. Taf. II.) oder in Ermangelung dessen eine enge und lange Flasche über die Oeffnung hält; und dieser Ton wird tiefer oder höher, je nachdem der Cylinder tiefer oder höher gehalten wird. Dieser Cylinder braucht am oberen Ende gar nicht verschlossen zu sein, nur darf er keine zu weite Oeffnung haben. Dieses Phänomen hat man die chemische Harmonika genannt. Die Ursache dieser Erscheinung ist lange unbekannt gewesen, oder unrichtig erklärt worden, bis erst ganz neuerlich Faraday durch interessante Versuche bewiesen hat, dass sie von einer Reihe kleiner Explosionen herrührt, die so dicht auf einander folgen, dass sie einen zusammenhängenden Ton hervorbringen. Wenn die Flamme zu tönen anfängt, sieht man sie

---

bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff, aber langsam und ohne glühend zu werden, was auch schon Döbereiner beobachtet hatte. Von andern Materien, welche sie versuchten, wirkte keine bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, aber viele bei höheren Temperaturgraden. Gold, durch Zink aus seiner Auflösung gefällt, und bei gewöhnlicher Temperatur der Luft getrocknet, bewirkte die Verbrennung des Wasserstoffs bei + 120°; war das Gold zuvor gelinde geglüht, so wirkte es bei + 55°. Osmium wirkte bei + 40° à + 50°. Silber, auf Zink gefällt und gelinde geglüht, wirkte bei + 150°; Gold in dünnen Blättern wirkte bei + 280°, als gewöhnliches Blattgold bei + 260°. Blattsilber wirkte nicht deutlich bei + 350°; über welchen Grad sie bei ihren Versuchen nicht gingen. — Diese Eigenschaft des Platinschwammes, in Berührung mit Wasserstoffgas glühend zu werden und dasselbe zu entzünden, hat man nun mit Erfolg zu einem, der elektrischen Lampe ähnlichen Feuerzeuge benutzt.

*) Dabei ist zu erinnern, dass das Gas nicht sogleich entzündet werden darf, weil sonst durch die in der Flasche enthaltene, mit dem Gase vermischte atmosphärische Luft eine Explosion entsteht, welche die Glasröhre gewaltsam herauswirft und dadurch Schaden verursachen kann. Man muss daher die Entwickelung des Gases eine Weile abwarten, ehe man es anzündet.

sie sich verlängern oder nach der Länge ausdehnen, als ob sie durch einen schnell aufsteigenden Luftstrom über die Oeffnung der Glasröhre hinausgetrieben würde; dabei mengt sich die Luft mit dem Gase dergestalt, dass das Gemenge, wenn es etwas höher hinauf kommt, wo die Flamme brennt, mit einer kleinen Verpuffung verbrennt, ganz so, wie es bei einem Flammenfeuer der Fall ist, wenn man heftig darauf bläst, nur dass der Ton, welcher in diesem Falle entsteht, von jenem verschieden ist. Eine nothwendige Bedingung zum Gelingen dieses Versuches ist, dass die Oeffnung der Röhre eng, und die Gasentwickelung bis zu einem gewissen Grade schwach sei; denn so lange das Gas mit einer starken Flamme brennt, entsteht kein Ton.

Mengt man zwei Maasstheile Wasserstoffgas in einer Flasche mit einem Maasse Sauerstoffgas und zündet das Gemenge an, so entsteht ein starker Knall. Man hat daher dieses Gemenge Knall-Luft genannt. Die Flasche muss bei diesem Versuche mit einem Handtuche umwickelt werden, weil sie möglicherweise zerschmettert werden könnte. Wenn man an die Oeffnung einer feuchten Ochsenblase einen metallenen Hahn befestiget, und dieselbe darauf mit Knall-Luft füllt, so kann man mittelst einer, in den Hahn gesteckten kleinen Thonpfeife Seifenblasen bilden, die in der Luft, wegen der grössern Leichtigkeit des in ihnen eingeschlossenen Wasserstoffgases, in die Höhe steigen, und beim Berühren mit der Lichtflamme oder einem brennenden Spane sich entzünden und mit einem starken Knalle verbrennen. Bläst man auf die Oberfläche des Seifenwassers eine grosse Menge kleiner Blasen zu einer Masse auf und zündet sie an, so entsteht ein so starker Knall, dass auf längere Zeit das Gehör betäubt wird. Es versteht sich von selbst, dass man bei diesem Versuche die Oeffnung des Pfeifenrohrs vor der Berührung des Feuers in Acht nehmen muss, weil sich sonst die Entzündung bis in die Blase selbst fortpflanzen würde.

Wenn man die Oeffnung einer mit Knall-Luft gefüllten Blase mit einem Korke verschliesst, in diesen zwei Glasröhren luftdicht einsetzt, durch welche zwei mit Wachs oder Siegellack eingeschmelzte Stahldräthe in die Blase geführt, und unten so gebogen sind, dass ihre Enden nur eine halbe oder ganze Linie von einander abstehen, wie in Fig. 10.

Taf. II.; so kann man die Knall-Luft durch einen elektrischen Funken, von beliebiger Entfernung aus, entzünden. Man kann die Blase im Freien, z. B. an einen Baum, aufhängen, und feine Messingdräthe von den in die Glasröhren eingeschlossenen Stahldräthen in das Zimmer leiten, wo die Elektrisirmaschine steht. Leitet man den einen dieser Dräthe zur äussern Belegung einer geladenen Flasche, und berührt den Knopf mit dem andern Drathe; so wird die Flasche durch die Messingdräthe entladen, so, dass ein kleiner Funke zwischen den Enden der Stahldräthe innerhalb der Blase überspringt und das Gas augenblicklich entzündet, welches mit einem starken Knalle verbrennt. Es bildet sich dabei eine stark leuchtende Feuermasse, von der Grösse und Gestalt der Blase, die besonders im Dunkeln ein sehr schönes Phänomen darbietet.

Schon der einfache elektrische Funke entzündet das Wasserstoffgas, wie wir z. B. an der elektrischen Pistole sehen. Dieses Instrument kann ganz einfach aus Holz in Gestalt einer Kanone oder Haubitze, wie Fig. 11. Taf. II., gemacht werden; in der Mitte derselben bringt man zwei einander gegenüberstehende Eisendräthe an, die sich auswendig in kleinen Bleikugeln endigen. Hält man nun an die eine dieser Bleikugeln den Finger, und nähert die andere dem Conductor einer Elektrisirmaschine oder dem Deckel eines Elektrophors, so springt der Funke innerhalb der Kanone zwischen den Dräthen über. Um die Kanone mit Gas zu füllen, hält man sie umgekehrt über die Oeffnung einer Flasche, in welcher man aus Eisenfeilspänen und verdünnter Schwefelsäure das Gas entwickelt, und verkorkt sie dann schnell. Wenn man nun den elektrischen Funken durchgehen lässt, so entzündet sich das Gas, und treibt den Pfropf mit einem Knalle und einer kleinen Flamme heraus. Bisweilen geschieht keine Entzündung, weil man die Kanone bei der Füllung zu lange über der Oeffnung der Flasche gelassen hat, und sie daher bloss Wasserstoffgas enthält, dann darf man nur in die Oeffnung derselben blasen, wonach der Funke wieder zünden wird, weil dem Wasserstoffgas dadurch wiederum der zum Verbrennen nöthige Sauerstoff beigemengt wird.

Ein anderes Instrument zur Entzündung des Wasserstoffgases durch den elektrischen Funken ist die elektrische

Lampe, deren Beschreibung man im letzten Th. Artikel: Lampe, finden wird.

Ein schöner Versuch, welcher die leichte Verbrennlichkeit und zugleich die grössere Leichtigkeit des Wasserstoffgases gegen die Luft beweist, ist folgender. Eine tubulirte Glasglocke wird über Wasser mit Wasserstoffgas gefüllt, und während dessen die Glocke allmählig so erhöht, dass ihr Rand im Wasserspiegel steht. Der Hals der Glocke wird hierauf geöffnet und das Gas angezündet. Es brennt mit schwacher Flamme aus der Oeffnung fort; sobald man aber die Glocke aus dem Wasser heraushebt, und dadurch Luft zutreten lässt, so steigt das Wasserstoffgas aus der oberen Oeffnung heraus, und brennt da mit einer 5, 6 bis 8 Zoll hohen Flamme, die nach einigen Augenblicken mit einem Knalle verlischt, ohne Schaden für die Glocke. Dieser Knall entsteht daher, dass die Luft, indem sie das Wasserstoffgas austreibt, sich nach und nach mit der untern Schicht desselben vermischt und eine Art Knall-Luft bildet, die sich bei der Annäherung an die Flamme entzündet und auf einmal abbrennt. Der Schall bei allen diesen Versuchen rührt davon her, dass das Wasser, welches durch die Verbrennung beider Gase entsteht, erhitzt und zu einem weit grösseren Volumen, als die Gase einnehmen, ausgedehnt, aber auch augenblicklich wieder abgekühlt wird, und dadurch einen leeren Raum bildet, den die Luft gewaltsam wieder ausfüllt. Er wird also ganz auf dieselbe Weise erzeugt, wie der Knall, welcher entsteht, wenn man den Deckel eines gut verfertigten Federköchers schnell abzieht.

Wenn man Knall-Luft zusammenpresst, z. B. mit der Compressionspumpe einer Windbüchse, so wird während des Zusammendrückens derselben so viel Wärme aus dem Gase entwickelt, dass das Gemisch sich dadurch entzündet, mit einem Knalle verbrennt, und das Gefäss zersprengt. Geschieht aber das Zusammenpressen langsam, so dass der Compressions-Apparat wieder abkühlen kann, wenn er warm zu werden anfängt, und besonders wenn man zuerst das Wasserstoffgas hineinbringt; so lassen sich diese Gase ohne alle Gefahr comprimiren. Dieser Umstand hat Veranlassung zur Erfindung eines merkwürdigen chemischen Instruments, des Newmann'schen Gebläses, gegeben, welches ich im letzten Theil, Artikel: Gasbehälter, näher beschrieben habe.

In diesem Instrumente wird das Knallgas zusammengedrückt, und dann durch ein ganz feines Rohr herausgelassen und an der Mündung desselben angezündet. Hier brennt es nun fort unter Erzeugung der grössten Hitze, welche sich durch Kunst nur hervorbringen lässt, so dass fast alle Körper, die man in die Flamme bringt, schmelzen oder verflüchtiget werden. Wenn das Rohr fein und enge genug ist, besonders dann, wenn man das Gas, ehe es in das Ableitungsrohr tritt, erst durch ein weiteres, mit runden Scheiben von feinem Metall-Gewebe einen Zoll lang ausgefülltes Rohr streichen lässt, so kann das Verbrennen des Gases nicht rückwärts wirken, weil die Gase durch die Metalle so abgekühlt werden, dass der Versuch ohne alle Gefahr vorgenommen werden kann. Verabsäumt man aber diese Vorsichts-Maassregeln, so kann der Behälter, worin das Gas eingeschlossen ist, mit einem furchtbaren Knalle zertrümmert und das Leben des Experimentators in Gefahr gesetzt werden.

Der Wasserstoff kann sich mit dem Sauerstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen verbinden. Das erste Oxyd desselben ist das Wasser, welches aus 2 Volumen oder Atomen Wasserstoff und 1 Volumen oder Atom Sauerstoff, oder, dem Gewichte nach, aus 88,91 Theilen Sauerstoff und 11,09 Theilen Wasserstoff besteht. Das zweite Oxyd gehört zu derjenigen Klasse von oxydirten Körpern, die wir Superoxyde nennen, und besteht aus 1 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff oder, dem Gewicht nach, aus 94,13 Th. Sauerstoff und 5,87 Th. Wasserstoff. Ich werde beide unter dem Artikel: Wasser, beschreiben.

Die geringe Schwere des Wasserstoffgases gab Anlass zu den Luftschifffahrts-Versuchen, oder der Aëronautik. Lange schon pflegte man, zur Belustigung, mit Wasserstoffgas gefüllte Seifenblasen in der Luft emporsteigen zu lassen, bis es endlich den Gebrüdern Stephan und Joseph Montgolfier, Eigenthümern einer Papiermühle zu Annonay in Frankreich, gelang, durch erhitzte Luft eine kleine aërostatische Maschine aufsteigen zu lassen. Sie schrieben aber das Aufsteigen des Ballons weniger der erhitzten und dadurch specifisch leichter gewordenen Luft, als vielmehr einer eigenen leichteren Gasart zu, welche sich durch das Verbrennen aus gekämmter Wolle entwickeln sollte, die sie mit dem

Brennmateriale vermengten. — Professor Charles in Paris liess den ersten mit Wasserstoffgas gefüllten Ballon aufsteigen, und Pilâtre de Rozier und der Marquis d'Arlande waren die ersten, die eine Luftfahrt wagten. Seitdem ist dieses physikalisch-chemische Schauspiel an den meisten Orten Europens nachgeahmt worden. Die zur Luftschifffahrt dienenden, mit Wasserstoffgas gefüllten Ballons werden von Taffet gemacht, der erst gehörig zugeschnitten und nachher mit einem, aus Leinöl und Vogelleim zusammengekochten und dann mit Terpenthin verdünnten Firniss überstrichen wird. Die zugeschnittenen Stücke werden mit starken Näthen dicht zusammengenäht, und diese sodann mit demselben Firnisse gut überzogen. Der kleinste Taffet-Ballon, den man aufsteigen lassen kann, muss 3 Fuss 4 Linien im Durchmesser haben. Von Briefpapier kann man einen Ballon von 9 Zoll 2 Linien Durchmesser zum Aufsteigen bringen; allein er fällt bald wieder nieder, weil das Gas zu leicht das Papier durchdringt. Zu kleinen Versuchen macht man sie am besten aus Goldschlägerhäutchen, doch müssen sie wenigstens 6 Zoll und darüber im Durchmesser haben.

Ein Ballon kann nicht eher zu steigen anfangen, als bis er einen solchen Umfang erhalten hat, dass das eingeschlossene Gas und das Zeuch, woraus er besteht, zusammengenommen, weniger wiegen, als ein gleich grosses Volumen atmosphärischer Luft. Z. B. ein kleiner Aërostat von Goldschlägerhaut, von 6 Zoll Durchmesser, wird etwa 35 bis 36 Gran, das darin eingeschlossene Gas aber 5 Gran wiegen, und daher sein absolutes Gewicht nach der Füllung 41 Gran betragen. Das Volumen atmosphärischer Luft hingegen, welches diesen 5 Gran Wasserstoffgas nebst dem einschliessenden Häutchen entspricht, wiegt 50 bis 51 Gran, und da folglich der kleine Aërostat um 10 Gran leichter als die Luft ist, so muss er mit der Kraft dieser 10 Gran aufsteigen, und schon eine Last von einigen Granen tragen können. Je grösser der Ballon wird, desto mehr vermindert sich die Schwere des Zeuches, im Vergleich gegen das eingeschlossene Gas, und desto grössere Lasten kann er tragen. Ein Ballon von 20 Fuss Durchmesser hat Raum für 4190 Cubikfuss Wasserstoffgas, und trägt, ausser dem Ballon selbst, noch 255 Pfund, das Gewicht der Schnüre und der Gondel eingerechnet. Bei 30 Fuss Durchmesser fasst

er 14,142 Cubikfuss Gas und trägt 928 Pfund. Auf jeden Cubikfuss Gas rechnet man einen Verbrauch von 6 Unzen Eisen, 6 Unzen Schwefelsäure und 30 Unzen Wasser. — Die Gasentwickelung geschieht in grossen Tonnen, aus welchen das Wasserstoffgas mittelst verzinnter blecherner Röhren in einen, mit Wasser gefüllten, gemeinschaftlichen Behälter, unter eine umgestürzte Tonne geführt wird, wie Fig. 12. Taf. II. es darstellt. Das Wasser reiniget theils das Gas von den mitgerissenen Säuretheilchen u. s. w., theils verhindert es, dass, wenn etwa eine Tonne geöffnet wird, aus den übrigen nichts heraustritt. Aus der umgestürzten Tonne wird das Gas alsdann in den Ballon geleitet, der vorher von atmosphärischer Luft wohl befreit worden sein muss. Zu grösseren Ballons muss man 16 bis 20 dergleichen Tonnen anwenden, besonders wenn man mit dem Versuche schnell zu Stande kommen will, wobei aber allerdings bedeutender Verlust entsteht. Zur Auflösung in der Säure nimmt man gewöhnlich Nägel; allein das Gas, welches man auf diese Weise erhält, ist sehr schwer und selten über 6- bis 8mal leichter als die atmosphärische Luft. Neuerlich hat Green, ein Engländer, mit Vortheil das zur Gaserleuchtung dienende, durch Destillation von Steinkohlen erhaltene Gas zu Luftschiffungsversuchen benutzt. Ein Ballon von 3 Fuss Durchmesser, mit diesem Gase gefüllt, war 11 Unzen leichter als die atmosphärische Luft. Mit einem auf die oben angeführte Weise bereiteten Wasserstoffgas gefüllt, war der Ballon 17 Unzen leichter als die atmosphärische Luft. Die Kosten, ihn damit zu füllen, betrugen aber mehr als das 20fache.

Das Wasserstoffgas kann, weil es selbst brennbar ist, das Verbrennen anderer brennbarer Körper und das Athemholen der Thiere nicht unterhalten. Ein hineingehaltener brennender Span verlöscht darin sogleich. Sperrt man ein Thier in reinem Wasserstoffgase ein, so stirbt es zwar nicht augenblicklich; allein da sein Blut während des Athmens nicht die Veränderung, wie in der atmosphärischen Luft, erleidet, so wird es nach einer Weile krank und stirbt. Nimmt man dasselbe, noch ehe alle Zeichen des Lebens verschwunden sind, heraus, so kann es wieder in's Leben gebracht werden, besonders wenn man es in reines Sauerstoffgas bringt. In einer Atmosphäre, die aus Sauerstoffgas und, statt des Stickstoff-

gases, aus Wasserstoffgas zusammengesetzt ist, wird man nach einer Weile schläfrig, ohne ein sonstiges Zeichen von Uebelbefinden zu spüren. Allen und Pepys fanden, dass Meerschweine, die man in einer solchen Atmosphäre liess, endlich in einen tiefen Schlaf verfielen. Man hat Beispiele, dass Menschen, die längere Zeit ein Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft einathmeten, davon jedesmal in Schlaf fielen. — Ist das Wasserstoffgas unrein, z. B. kohle- oder schwefelhaltig, so sterben die Thiere darin augenblicklich und können nicht wieder in's Leben gebracht werden. Menschen können ohne Nachtheil eine lange Weile Wasserstoffgas einathmen, besonders wenn es ein wenig atmosphärische Luft enthält.

Ausser zur Füllung der Luftballons findet das Wasserstoffgas auch eine häufige und nützliche Anwendung als Brennmaterial in den Wasserstoffgas-Feuerzeugen. Auch wird es häufig bei chemischen Versuchen gebraucht, theils um Körper darin zu erhitzen, welche nicht in der Luft erhitzt werden dürfen, theils um vermittelst desselben gewisse Körper aus ihren Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel oder Chlor etc. abzuscheiden. In dieser Absicht erhitzt man solche Verbindungen in einem Strome von Wasserstoffgas; der Wasserstoff verbindet sich alsdann mit dem Sauerstoff, dem Schwefel oder dem Chlor, unter Bildung eines flüchtigen Produkts, welches weggeht, während der mit einem jener Stoffe verbunden gewesene Körper rein zurückbleibt. Zu diesen, sehr einfachen Versuchen nimmt man ein Stück von einer Barometerröhre und bläst es in der Mitte vor der Glasbläserlampe zu einer Kugel aus, in die man den, im Wasserstoffgas zu erhitzenden Körper legt. Diese Röhre wird alsdann, vermittelst einer Kautschukröhre (S. den Art. Röhre im letzten Th.) luftdicht an die Leitungsröhre des oben beschriebenen Entwickelungsapparates gebunden. Sobald aus dem Apparate die atmosphärische Luft ausgetrieben und derselbe mit durchströmendem Wasserstoffgas erfüllt ist, erhitzt man die Kugel durch eine darunter gestellte Weingeistlampe. Häufig ist es nothwendig, hierbei völlig trocknes Gas anzuwenden; in diesem Falle lässt man es zuvor durch eine mit geschmolzenem und gröblich zerstossenem Chlorcalcium gefüllte Röhre gehen. Von diesem Salz wird das im Gase ent-

haltene Wasser begierig aufgesogen. Wendet man, um das Gas von Schwefelwasserstoff zu befreien, Kalihydrat an, so hat man ausserdem nicht das Chlorcalcium nöthig, weil das Hydrat das Gas zugleich auch trocknet. Fig. 13. Taf. II. stellt einen solchen Apparat vor, a ist die Gasentwickelungs-Flasche, deren Leitungsröhre hier nur kurz zu sein braucht; bb sind die kurzen Kautschukröhren, welche luftdicht die Glasröhren verbinden und zugleich als biegsame Gelenke die Zerbrechlichkeit einer solchen Röhrenleitung bedeutend vermindern, c ist die mit Chlorcalcium oder Kalihydrat gefüllte Röhre; d die in der Mitte zur Kugel ausgeblasene Röhre, und e eine einfache Weingeistlampe auf einem Untersatz, der sich nach Bedarf höher oder niedriger stellen lässt.

2. Stickstoff.

Gleich dem Sauerstoff und Wasserstoff lässt sich auch der Stickstoff nur in Gasgestalt darstellen, und macht in diesem Zustande fast $\frac{4}{5}$ unserer Atmosphäre aus. Er ist übrigens ein Bestandtheil einiger Mineralkörper, mehrerer Vegetabilien und der meisten thierischen Körper.

Der Stickstoff macht den brennbaren Bestandtheil der Salpetersäure aus, deren Namen von Salpeter, einem Salze, abgeleitet ist, aus welchem dieselbe bereitet wird, daher auch der Stickstoff in der lateinischen Nomenklatur die Benennung *Nitrogenium* (salpetererzeugender Stoff) erhalten hat. Der Name Stickstoff (oder Azot, von α privativum, und $\zeta o \eta$, leben) ist davon hergenommen, dass dieses Gas, ohne Beimengung von Sauerstoffgas, das Leben nicht unterhalten kann.

Den Stickstoff kann man aus der atmosphärischen Luft, oder aus stickstoffhaltigen festen oder flüssigen Körpern abscheiden.

Um ihn aus der atmosphärischen Luft zu erhalten, muss man derselben das Sauerstoffgas entziehen. Ganz einfach geschieht diess dadurch, dass man eine gewisse Menge Luft mit einer Auflösung von Schwefelkalium schüttelt, bis ein Theil der Luft eingesaugt ist, und alsdann den übrigen Theil in ein anderes Gefäss leitet, worin man ihn mit Kalkwasser schüttelt, um ihn von einer kleinen Einmengung von Schwefelwasserstoff zu befreien.

Eine andere Art, aus der Luft Stickgas darzustellen, besteht darin, dass man in einen mit Wasser angefüllten flachen Teller eine passende, unverbrennliche Unterlage stellt, auf diese ein Stück Phosphor legt und denselben anzündet, indem man zugleich eine grosse Glasglocke darüber stellt. Bei dieser Verbrennung wird der grösste Theil des Sauerstoffgases vom Phosphor verzehrt, und der Ueberschuss davon, den man dabei gewonnen haben muss, verflüchtigt sich zuletzt als Dampf und verwandelt auch die letzten Spuren von Sauerstoff in Phosphorsäure, die man nach einer Weile durch Waschen des Gases mit einer schwachen Auflösung von Kalihydrat wegnimmt. Allein das so dargestellte Stickgas enthält Spuren von dampfförmigem Phosphor.

Die beste Art, Stickgas in grösserer Menge einigermaassen rein zu erhalten, ist, in liquides kaustisches Ammoniak (welches aus Wasserstoff und Stickstoff besteht) Chlorgas zu leiten, wobei sich dieses mit dem Wasserstoff zu einer Säure verbindet, die mit einem Theile des Ammoniaks in Verbindung tritt und ein Salz bildet, bekannt unter dem Namen Salmiak. Der Stickstoff dagegen, der sich vom Wasserstoff trennt, nimmt Gasgestalt an, entweicht aus der Flüssigkeit mit Aufbrausen, und kann aufgesammelt werden, wenn das Gas durch eine Glasröhre unter eine mit Wasser oder Quecksilber gefüllte Flasche geleitet wird. Wenn das liquide kaustische Ammoniak concentrirt und das Chlorgas rein ist, so sieht man oft die eingehenden Gasblasen das Ammoniak mit Feuerentwickelung und Hervorbringung von kleinen Explosionen innerhalb der Flüssigkeit zersetzen, welche indess ohne alle Gefahr sind, denen man aber vorbeugen kann, wenn das Ammoniak mit Wasser verdünnt wird. Bei diesem Versuche muss man das Ammoniak stets im Ueberschusse anwenden, weil sich sonst, wenn alles Ammoniak in Salmiak verwandelt ist, auch der Stickstoff mit Chlor zu einem, beim Chlor zu beschreibenden Körper verbindet, der sehr gefährlich zu handhaben ist.

Das Stickgas kann auch in ziemlicher Menge und frei von allen fremdartigen Beimengungen gewonnen werden, wenn man salpetrigsaures Ammoniak, in Wasser aufgelöst, bis zum Kochen erhitzt, wobei das Salz zerlegt und in Wasser und Stickgas verwandelt wird.

Endlich giebt Soubeiran folgendes Verfahren als das wohlfeilste zur Darstellung des Stickgases an. In einem kleinen, Fig. 1. Taf. I. ähnlichen Apparate erhitzt man ein inniges Gemenge von 2 Theilen Salpeter mit 1 Theil Salmiak. Beide Salze zersetzen sich dabei gegenseitig; das Ammonium des Salmiaks wird zersetzt, indem sein Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Kali's und der Salpetersäure im Salpeter Wasser bildet, während der Stickstoff, sowohl der der Säure, als der des Ammoniaks, frei wird, und das Chlor sich mit dem Kalium zu Chlorkalium verbindet, welches im Apparate zurückbleibt. Das sich entwickelnde Stickgas ist übrigens mit Chlorgas, mit Chlorwasserstoffsäuregas und mit salpetriger Säure verunreinigt, von welchen allen man es durch Schütteln mit einem Gemenge von Wasser und gelöschtem Kalk (Kalkmilch) leicht befreit.

Das Stickgas ist schwer zu erkennen, weil es sich durch keine recht ausgezeichneten Merkmale von anderen Gasen unterscheiden lässt, sondern nur durch die ihm fehlenden Eigenschaften erkannt werden kann.

Das Stickgas ist farblos und geruchlos; es ist leichter, als die atmosphärische Luft; sein eigenthümliches Gewicht ist, nach Dulong's und meiner Wägung, = 0,976. Seine Strahlenbrechung verhält sich zu der der Luft = 1,03408 : 1,000, und seine absolute Strahlenbrechung beträgt 0,000590436 nach Biot. Seine eigenthümliche Wärme, mit einem gleichen Gewichte Luft verglichen, verhält sich wie 1,0247 : 1000, und mit einem gleichen Gewichte Wasser verglichen, = 0,2733.

Der Stickstoff kann das Verbrennen und Athmen nicht unterhalten, und eine atmosphärische Luft, die ihres Sauerstoffs beraubt ist, verlöscht brennende Körper und erstickt Thiere. Indessen wirkt das Einathmen des Stickgases nicht positiv tödtlich; ein Thier kann darin, wie im reinen Wasserstoffgase, eine Weile leben, und stirbt nicht zufolge der Schädlichkeit des Stickstoffs, sondern wegen Mangels des Sauerstoffs. Man glaubte einige Zeit lang, das Stickgas werde durch das Athmen vom Blute eingesogen; spätere genaue Versuche haben diess widerlegt. Allen und Pepys fanden bei den angeführten Versuchen, die sie über das Athmen der Meerschweinchen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas anstellten, dass Stickgas aus dem Blute

abdunste, und zuweilen betrug das so erhaltene Stickgas mehr als das Volumen des Thieres. Dulong und Despretz haben nachher gezeigt, dass, bei dem gewöhnlichen Athmen in der atmosphärischen Luft, Stickgas, wiewohl in kleiner Menge, immer aus dem Blute entwickelt werde.

Das Stickgas wird nur in sehr geringer Menge von Wasser und Alkohol eingesogen. Nach de Saussure's Versuchen, nehmen beide nur 4,2 Procent ihres Volumens davon auf. — Der Stickstoff ist an sich brennbar, unterscheidet sich aber von anderen brennbaren Körpern dadurch, dass er ohne Beimischung eines andern brennbaren Körpers sich nicht entzünden und verbrennen kann, weil er eine sehr schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, vielmehr alle Oxydationsstufen des Stickstoffs durch verwickelte Operationen, und gewöhnlich stets bei niedrigen Temperaturen und bei der Zerstörung thierischer Stoffe gebildet werden. Ist aber der Stickstoff einmal in Stickgas verwandelt, so ist es sehr schwer, ihn mit Sauerstoff zu verbinden.

Nach Cavendish kann man aus einem Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas Salpetersäure erzeugen, wenn man atmosphärische Luft mit 4mal so viel feuchtem Sauerstoffgas vermischt und elektrische Schläge hindurch leitet. Es verbrennt dann eine kleine Portion Stickstoff in dem Punkte, wo die Schläge durchgehen, und verwandelt sich in Salpetersäure, wobei eine geringe Menge des Gases verschwindet. Wenn man den elektrischen Schlag einige 100 Mal erneuert, so kann man auf diese Weise so viel Salpetersäure erzeugen, dass sie wahrnehmbar wird, und z. B. die Lackmustinktur röthet, oder, von einer Kaliauflösung eingesogen, salpetersaures Kali (Salpeter) giebt.

Die Ursache, warum hierbei nicht die ganze Menge Stickgas auf einmal, wie es beim Wasserstoffgas der Fall ist, sondern nur derjenige Theil verbrennt, durch welchen der elektrische Funke durchgeht, liegt darin, dass das Stickgas, wie alle andere brennbare Körper, eine höhere Temperatur zum Verbrennen erfordert; da nun durch die Vereinigung des Stickgases mit Sauerstoffgas die Temperatur wenig oder gar nicht erhöht wird, und nahe gelegene Theile des Gasgemenges also auch dadurch nicht erhitzt werden, so kann nur der Theil verbrennen, dessen Temperatur durch den

Schlag des Funkens unmittelbar erhöht wird. Ganz dasselbe tritt ein, wenn man einen geringen Theil Wasserstoffgas mit atmosphärischer Luft mengt und den elektrischen Schlag durchleitet. Die ganze Masse kann sich alsdann nicht entzünden, sondern nur derjenige Theil, durch welchen der Schlag durchgeht; denn die geringe Wärme, welche das verdünnte Wasserstoffgas vom Sauerstoffgas losreisst, wird sogleich von dem nächsten Gasgemenge wieder eingesaugt, wodurch das darin enthaltene Wasserstoffgas nicht bis zum Verbrennen hinreichend erhitzt werden kann.

Vermischt man dagegen 1 Gewichtstheil Stickgas mit 2 Gewichtstheilen Wasserstoffgas, das heisst, 1 Maass Stickgas mit 13 bis 14 Maassen Wasserstoffgas, und lässt dieses Gasgemenge in einer, zur Oxydation beider Gase hinlänglichen Menge Sauerstoffgas in kleinen Portionen verbrennen, so entzieht dabei der Wasserstoff dem Sauerstoff so viel Wärme, dass auch das Verbrennen des Stickstoffs dadurch unterhalten wird, und man ein Gemenge von Wasser und Salpetersäure erhält. Der Versuch gelingt am besten, wenn man beide Gasarten aus einem und demselben Rohre herausströmen lässt und sie in einem ähnlichen Apparat verbrennt, wie ich ihn beim Kapitel vom Wasser beschreiben werde. In diesen Fällen wirkt indessen ein bis jetzt noch nicht beachteter Umstand mit ein, dass nämlich Salpetersäure nur dann erzeugt wird, wenn Wasser oder ein anderer oxydirter Körper vorhanden ist, mit welchem sie sich verbinden kann, so dass es nicht bloss Erhöhung der Temperatur, sondern auch die Anwesenheit des Wassers ist, die ihre Bildung befördert.

In dem Umstande, dass durch die Vereinigung des Sauerstoffes mit dem Stickstoff die Temperatur nicht besonders erhöht wird, hat man die Ursache zu finden geglaubt, warum Körper, welche auf Kosten der Salpetersäure oder salpetersaurer Salze verbrennen, eine fast eben so hohe Temperatur entwickeln, als wenn sie im reinen Sauerstoffgase brennen.

Das Stickstoff-Atom wiegt 88,518 und wird durch N bezeichnet (von Nitrogenium). Es hat dieselbe Neigung wie der Wasserstoff, zu Doppelatomen in Verbindungen einzugehen. Sein Doppelatom, $\ddot{N}$, wiegt 177,036.

Der Stickstoff kann mehrere Mengen *Sauerstoff* aufnehmen; er hat 4 Oxydationsstufen: ein Oxydul, ein Oxyd, und zwei Säuren. Die beiden ersteren sind Gase; sie sollen, so wie die Säuren, weiter unten abgehandelt werden.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich der Stickstoff in mehreren Verhältnissen, aber diese Verbindungen können nicht unmittelbar bewirkt werden. Die bekannteste ist das Ammoniak, welches aus 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff besteht. Dieser Körper ist eine Salzbasis, d. h. er giebt Salze in Verbindung mit Säuren. Durch die Wirkung der Entladung der elektrischen Säule kann das Ammoniak an dem negativen Pole noch ein Volumen Wasserstoff mehr aufnehmen, und bildet dann einen zusammengesetzten metallischen Körper, der indess nur in Verbindung mit Quecksilber erhalten werden kann. Sowohl das Ammoniak als den metallischen Körper, der aus demselben entsteht, werde ich bei den alkalibildenden Metallen beschreiben. Hier will ich nur auf den Umstand aufmerksam machen, dass Stickstoff mit Sauerstoff eine der stärksten Säuren, und mit Wasserstoff ein Alkali, das heisst, einen in elektrisch-chemischer Hinsicht den Säuren ganz entgegengesetzten Körper, bildet. Durch dieses Verhältniss unterscheidet sich der Stickstoff von allen andern brennbaren Körpern, und es ist diess ein Räthsel, das wir noch nicht zu lösen vermögen. Wir werden bald Körper kennen lernen, welche sich sowohl mit Wasserstoff als Sauerstoff verbinden können und bei denen sich diese beiden Verbindungen wie Säuren verhalten. Wir müssen also da fragen, was kann die Ursache sein, dass der Stickstoff, in Verbindung mit Wasserstoff, seine Natur verändert?

Schon längst hat man die Frage aufgestellt, ob der Stickstoff ein einfacher Körper sei, oder nicht; auch ist sie bis jetzt noch nicht hinlänglich entschieden. Göttling und Böckman haben Versuche angestellt, die zu beweisen schienen, dass der Phosphor in reinem Stickgas leuchte und dass sich dabei phosphorige Säure bilde. Spätere Erfahrungen haben gezeigt, dass der Phosphor in reinem Stickgas verdunstet, und dabei allerdings so lange leuchtet, bis die Verdunstung aufgehört hat; allein so oft man dabei die Bil-

dung von phosphoriger Säure beobachtete, konnte man auch nachweisen, dass atmosphärische Luft Zutritt gehabt hatte.

Einige Betrachtungen über die bestimmten Verhältnisse, in denen sich die oxydirten Basen mit den Säuren verbinden, veranlassten bei mir die Vermuthung, das Ammoniak, welches aus Stickstoff und Wasserstoff besteht, könne eine sauerstoffhaltige Salzbase sein, deren Radical aus Sauerstoff und einem, für sich noch nicht dargestellten, sehr brennbaren Körper bestehe, für den ich den Namen Nitricum vorschlug. Von diesem Nitricum wäre dann der Stickstoff ein Oxyd, welches sein halbes Volumen Sauerstoff enthielte. Bei dem Kapitel vom Ammoniak werde ich aber zeigen, auf welche Weise diese Verhältnisse, ohne die Annahme eines Sauerstoffgehalts im Stickstoff, besser zu erklären sind. Um indessen keinen der Umstände zu verschweigen, welche in diesem Fall in unser Urtheil Ungewissheit bringen, muss ich auch der Schlüsse erwähnen, welche man aus der Entwickelung des Stickstoffs in dem Körper der Thiere, besonders der pflanzenfressenden, gezogen hat. Diese leben von einer Nahrung, in welcher der Stickstoff gewiss keineswegs fehlt, in welcher er aber doch nicht in so bedeutender Menge enthalten zu sein scheint, als dem reichen Stickstoffgehalt entspricht, welchen wir in den im thierischen Körper gebildeten Stoffen finden, und welcher nachher theils als Stickgas durch den Athmungsprozess, theils in anderen Excretionen, namentlich im Harn, dessen Hauptbestandtheile, der Harnstoff und die Harnsäure, die stickstoffreichsten thierischen Materien sind, aus dem Körper wieder weggeschafft wird. Um aber aus allen diesen Wahrscheinlichkeiten den Schluss ziehen zu können, dass der Stickstoff in Folge des Lebensprozesses aus Materien gebildet werde, welche ihn zuvor nicht enthielten, ist es erforderlich, dass eine scharfe, mit aller Umsicht angestellte und lange fortgesetzte Vergleichung zwischen dem Gehalt von Stickstoff in der Nahrung eines Thieres und in den Stoffen, welche vom Körper ausgesondert werden, angestellt werde. So lange diess nicht geschehen ist, können Wahrscheinlichkeiten leicht irre führen; aber es fehlt wenigstens nicht an Gründen, von einer solchen Vergleichung wichtige Resultate erwarten zu dürfen.

3. Schwefel.

Der Schwefel kommt sehr häufig in der Natur vor; theils rein, in fester Form, und in länglichen Octaëdern oder in anderen, aus diesen entspringenden Gestalten krystallisirt; theils verbunden mit Metallen, theils mit Sauerstoff in verschiedenen schwefelsauren Salzen, und theils mit anderen einfachen Körpern als Bestandtheil von Pflanzen- und Thierstoffen, in welcher letzterer Gestalt er jedoch nur in sehr geringer Menge vorkommt.

Der Schwefel wird zum Theil aus dem natürlich vorkommenden gewonnen, so wie er sich rein in vulcanischen Gegenden findet, zum Theil aus seinen Verbindungen mit Metallen, namentlich aus der mit Eisen, abgeschieden. Das Schwefeleisen kommt ziemlich häufig in der Natur vor und wird Schwefelkies genannt. Den Schwefel erhält man daraus durch Destillation in grossen, länglichen, cylindrischen Gefässen, die theils aus Eisen, wie auf dem Schwefelwerke zu Dylta in Schweden, theils aus Töpfergut, wie an mehreren Orten Deutschlands, verfertiget sind. Diese werden in einem besonders dazu errichteten Ofen in horizontaler Stellung eingemauert, und an der Oeffnung derselben kleine eiserne Kolben eingekittet. Wenn der Schwefelkies in diesen Destillations-Gefässen bis zu einem gewissen Grade erhitzt ist, verflüchtigt sich ein grosser Theil seines Schwefels und sammelt sich in den kleinen kühl gehaltenen Eisenkolben an. Nebenbei sickert ein Theil Schwefel durch die Masse des Kolbens durch. Dieser heisst Tropfschwefel und ist ganz rein. Der im Kolben selbst angelegte Schwefel wird nachher herausgenommen, umgeschmolzen und in besonderen Holzformen zu Stangen ausgegossen. Diess ist der im Handel vorkommende Stangenschwefel.

Zu Fahlun und bei Oester-Silfberg, in Dalekarlien, wird der Schwefel auf eine weit ökonomischere Weise bereitet, welche, da sie nunmehr bekannt worden ist, die zu Dylta gebräuchliche, unnöthigerweise Holz verwüstende Methode wohl verdrängen wird. Man setzt nämlich den Schwefelkies in eigene Oefen ein, welche lange, liegende Schornsteine haben, die zunächst am Ofen von Ziegeln gemauert, übrigens aber

aus Holz gebaut sind. Die Schwefelkiese werden im Ofen angezündet und brennen dann von selbst fort. Durch die dabei erzeugte Hitze wird der Schwefel ausgetrieben und folgt dem aufsteigenden Rauche, setzt sich aber in den Holzschloten, durch welche er ziehet, ab. Im Schwefelkiese ist das Eisen mit zwei Antheilen Schwefel vereiniget, wovon der eine Theil durch Erhitzung ausgetrieben werden kann. Wird der Schwefelkies unten angezündet, so wird in der zunächst darüber befindlichen Schicht die eine Hälfte des Schwefels ausgetrieben, welcher als Dampf weggeht, und hierauf, wenn die Hitze näher kommt, entzündet sich und verbrennt das Eisen zugleich mit der anderen Hälfte des Schwefels, und durch die hierdurch erregte Hitze destillirt der Schwefel aus dem zunächst darüber liegenden Schwefelkiese, was auf ähnliche Art immer weiter aufwärts geht, so lange noch etwas vom Kiese unverbrannt zurück ist. Wenn diese Operation ohne allen Verlust vor sich ginge, so würde die eine Hälfte des Schwefels in dem Rauchfange sublimirt erhalten werden, während ein grosser Theil von der andern, in schwefligsaures Gas verwandelt, wegginge; aber man erhält weit weniger Schwefel, als die Theorie voraussetzt, weil viel davon verbrennt. Der erhaltene Schwefel ist mehlförmig und sehr unrein. Er wird durch Destillation in eisernen Gefässen gereinigt.

In manchen Gegenden von Sicilien und Italien findet sich der natürliche oder gediegene Schwefel in solcher Menge, dass er bergmännisch gewonnen und als Handelswaare ausgeführt wird; und zwar theils ohne weitere Reinigung, theils nach vorgängiger Destillation, welche in irdenen Krügen geschieht, von deren oberem Theile ein gekrümmtes Rohr ausgeht, welches den verflüchtigten Schwefel in eine, stets kühl gehaltene Vorlage führt.

Der Schwefel hat eine schöne hellgelbe Farbe, und der krystallisirte ist durchscheinend bis durchsichtig. Der Stangenschwefel ist zuweilen hellgrau und häufig sehr unrein.

Der Schwefel hat grosse Neigung, zu krystallisiren, und kann dabei, nach Mitscherlich's Versuchen, zwei verschiedene, von einander unabhängige Formen annehmen. Die eine ist ein längliches Octaëder mit rhombischer Basis; so ist der gediegene Schwefel krystallisirt, und solche Krystalle erhält man auch, wenn Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder

erwärm-

erwärmtem Chlorschwefel aufgelöst und erstere Auflösung langsam verdunstet, oder letztere erkaltet. Diese Krystalle sind immer durchsichtig. Die andere Form ist ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis*), und wird erhalten, wenn Schwefel geschmolzen, und, nachdem er auf der Oberfläche und an den Seiten erstarrt ist, in die erstarrte Fläche ein Loch gemacht wird, wodurch man schnell den noch flüssigen Theil ausfliessen lässt; die innere Seite der Masse findet man alsdann mit langen prismatischen Krystallen bekleidet. Sie sind undurchsichtig, wie Stangenschwefel und überhaupt wie aller zu schnell fest gewordener Schwefel.

Das specifische Gewicht des reinen Schwefels ist 1,98; das des unreineren aber geht bis zu 2,35. Er ist hart, giebt einen eigenen Geruch beim Reiben, und einen schwachen Geschmack, wenn man ihn lange auf der Zunge behält. Durch Reiben wird er elektrisch und bei schneller Erwärmung zerspringt er in Stücke. Daher knistert ein Stück Schwefel, wenn man es in die warme Hand nimmt. Der Schwefel schmilzt bei + 108°, und ist alsdann und bis zu + 140° dünnflüssig, hellgelb und durchsichtig. Indem man ihn stärker erhitzt, wird er bei + 160° braun, dick und zähe, und verliert zwischen + 220° und 250° seinen flüssigen Zustand fast gänzlich, so dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass er herausfliesst. Dabei ist seine Farbe so tief roth geworden, dass er fast schwarz aussieht. Beim Erkalten verschwindet die dunkle Farbe wieder, und er nimmt wieder seinen flüssigen Zustand an. — Schmilzt man den Schwefel lange, oder setzt ihn schnell einer

---

*) Zur richtigen Beschreibung der Krytallform eines Körpers ist es nothwendig, die Winkel des Krystalls, das heisst die Neigung der Flächen gegen einander, anzugeben. Die Kenntniss von den Krystallformen der Körper ist in neueren Zeiten, sowohl für den Chemiker als den Mineralogen, äusserst wichtig geworden, und macht ein ganz eigenes Studium aus. In diesem Werke gebe ich nur im Vorbeigehen das Allgemeine der Krystallformen an, wenn solches erforderlich ist, und verspare die besondere, genauere Beschreibung für den Anhang im letzten Theile, Artikel: Krystallographie, welchen einer der vorzüglichsten Krystallographen unserer Zeit, Hr. Professor Mitscherlich, für dieses Werk auszuarbeiten, mir die Freundschaft erzeigen wird.

sehr erhöheten Temperatur aus, und giesst ihn dann in Wasser, so erhält man eine weiche braune Masse, die erst nach einiger Zeit ihre Farbe und Festigkeit wieder erlangt. Man kann dieselbe formen und zu Münzabdrücken gebrauchen, welche in der Luft allmählig erhärten; sein specifisches Gewicht soll sich dann bis zu 2,32 erhöhen. Nach Marx geht die Erkaltung des Schwefels sehr ungleichmässig vor sich. Von + 187° bis 151° nimmt seine Temperatur, bei gleichen Zeiträumen, immer mehr und mehr ab; aber unter + 151° erkaltet er, wie gewöhnlich, in gleichen Zeiträumen, immer langsamer, je mehr sich seine Temperatur der des umgebenden Mediums nähert. Zwischen + 104° und 99° fängt er an zu erstarren, und in demselben Augenblick steigt seine Temperatur um 10° und erhält sich auf diesem Punkt, bis der grösste Theil der Masse erstarrt ist. Alsdann sinkt die Temperatur sehr rasch bis zu 100°, worauf die Erkaltung gleichmässiger und wie gewöhnlich geschieht. Beim Erstarren zieht sich der Schwefel bedeutend zusammen.

Erhitzt man den Schwefel in bedeckten Gefässen bis zu + 316°, so geräth er in's Kochen und verwandelt sich in ein orangegelbes Gas, welches sich bei dieser Temperatur gasförmig erhält. Mehrere Metalle brennen in diesem Gase, wie in Sauerstoffgas, und einige, welche nicht in Sauerstoff brennen, brennen lebhaft im Schwefelgase, z. B. Kupfer und Silber. Wenn man in einem langhalsigen Glaskolben Schwefel erhitzt, und, nachdem der Kolben mit Schwefelgas erfüllt ist, dünne Bleche oder Blätter von Silber oder Kupfer hineinbringt, so entzünden sich dieselben und verbrennen, und das Produkt ist eine Verbindung von Schwefel mit dem Metalle. Die Ursache des Feuers ist hier dieselbe, als wenn Körper in Sauerstoff brennen. Hare hat eine Methode aufgefunden, um mit Leichtigkeit diese Verbrennung der Metalle in Schwefelgas zu zeigen. Man nimmt ein Flintenrohr, erhitzt das Schwanzschraubenende zum Glühen, und wirft ein Stück Schwefel hinein, der sich sogleich in Gas verwandelt. Man verkorkt die Oeffnung, wodurch dann das Gas langsam durch das Zündloch herausgeblasen wird. Hält man nun einen Metalldrath davor, so entzündet er sich, brennt und verwandelt sich in Schwefelmetall. Das Schwefelgas

brennt selbst in Berührung mit der Luft, und dadurch wird das Metall hinlänglich stark erhitzt, um sich in dem noch unverbrannten Theile zu entzünden. Die Verbrennung von Eisendrath auf diese Weise ist besonders glänzend. — Das Schwefelgas, entweder durch kalte Luft, oder durch Berührung von kalten Körpern condensirt, setzt sich in Form eines hell citrongelben Mehles ab, welches man Schwefelblumen nennt. In mehreren Ländern wird der Schwefel durch Destillation im Grossen gereinigt. Um ihn dabei in Mehlgestalt, als Schwefelblumen, zu erhalten, wird er in eisernen Kesseln geschmolzen und das sich daraus entwickelnde Schwefelgas durch einen kurzen Kanal in eine verschlossene, gemauerte Kammer geleitet, in welcher es sich mit kalter Luft vermischt und dadurch als feines Mehl verdichtet und niedergeschlagen wird. Versucht man hingegen, den Schwefel in einer Retorte zu destilliren, so geht er in flüssige Gestalt über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen gelblichen Masse. Die Schwefelblumen sind reiner Schwefel, der indessen mechanisch mit etwas Schwefelsäure verunreinigt ist, welche sich beim Verbrennen des Schwefels, auf Kosten der Luft, erzeugt hat. Daher reagiren alle Schwefelblumen auf Lackmuspapier sauer, und bisweilen sind sie so sauer, dass sie feucht werden und in der Luft zusammenbacken. Will man daher vollkommen reinen Schwefel haben, so muss man sie vorher mit warmen Wasser waschen und trocknen. Diess ist z. B. nothwendig, wenn man die Schwefelblumen zu mancherlei elektrischen Versuchen anwenden will.

An mehreren Orten Deutschlands erhält man Schwefel beim Rösten arsenikhaltiger Erze. Dieser Schwefel ist von Arsenik verunreiniget, und wenn man ihn zur Bereitung von Schwefelblumen anwendet, so werden diese giftig. Indessen braucht man deshalb nicht mehr in Besorgniss zu sein, da dergleichen Schwefel nicht mehr gebraucht wird.

Streicht man Schwefel im Dunkeln auf einen warmen Ziegelstein oder einen andern erwärmten Körper, der aber nicht so heiss ist, dass er den Schwefel entzünden kann, so bricht eine blaue, hohe, aber äusserst schwache Flamme hervor, die einen eigenen Geruch verbreitet. Diese Flamme entsteht indessen, so viel man jetzt weiss, durch kein Verbrennen, sondern begleitet bloss die Verdunstung des Schwe-

fels; denn wenn man einen kalten Körper in das obere Ende der Flamme hält, so setzen sich Schwefelblumen daran ab.

Dieselbe Feuererscheinung, welche entsteht, wenn sich Metalle im Schwefelgase entzünden und brennen, findet auch mit den meisten Metallen statt, wenn sie als feines Pulver mit Schwefel gemengt und erhitzt werden. Zuerst schmilzt der Schwefel, und dann geht nach einigen Augenblicken die Verbindung vor sich, wobei die Masse aufschwillt und glühend wird. Der Schwefel verbindet sich dabei mit den Körpern meistens nach gleichen multipeln Verhältnissen wie der Sauerstoff, und es nimmt dabei ein Metall doppelt so viel Schwefel als Sauerstoff auf, so dass ein gegebenes Gewicht eines Metalles, wenn es in seinem Oxyde 100 Gewichtstheile Sauerstoff aufnimmt, im Schwefelmetall mit 201,16 Th. Schwefel verbunden ist. Diese Zahl ist das Atomgewicht des Schwefels. Es wird durch S bezeichnet; das Doppelatom durch $\dot{S}$. Wenn der Schwefel als elektronegativer Bestandtheil Verbindungen eingeht, so pflegt man seine Atome durch Commata auszudrücken, nach denselben Regeln, wie man die des Sauerstoffs mit Punkten bezeichnet. Wenn z. B. Fe ein Atom Eisen bedeutet, so bedeutet $\acute{F}$ ein Atom Eisen mit einem Atom Schwefel, und $\dddot{F}e$ ein Doppelatom Eisen mit 3 Atomen Schwefel.

Wie schon erwähnt wurde, erzeugt der Schwefel, indem er sich mit anderen Körpern vereinigt, Verbindungen, die theils den vom Sauerstoff gebildeten Säuren, theils dessen Salzbasen analog sind, und die sich unter einander zu einer eignen Klasse von Salzen verbinden können. Die allgemeine Benennung für die elektronegativen Schwefelverbindungen ist Sulfide (*Sulfida*); die elektropositiven dagegen heissen Schwefelbasen (*Sulfureta*).

Mit *Sauerstoff* verbindet sich der Schwefel in mehreren Verhältnissen; aber nur eine Verbindungsstufe entsteht durch Verbrennung des Schwefels in der Luft oder in Sauerstoffgas, nämlich das schwefligsaure Gas. Der Schwefel hat 4 bekannte Oxydationsgrade, welche alle Säuren sind, und in welchen sich die Mengen des Sauerstoffs, auf ein gegebenes Gewicht Schwefel, verhalten wie 1, 2, $2\frac{1}{2}$ und 3, oder wie 2, 4, 5, 6.

Mit dem *Wasserstoff* bildet der Schwefel eine eigene Säure, die Schwefelwasserstoffsäure, (Wasserstoffsulfid)

deren nachher unter den Wasserstoffsäuren ausführlicher erwähnt werden soll. Die Verbindung geht nicht unmittelbar vor sich, so dass man Schwefel in Wasserstoffgas schmelzen und sublimiren kann, ohne sie zu erhalten. Aber wenn ein Schwefelmetall in einer verdünnten Säure aufgelöst wird, und das Metall, wenn es sich auf Kosten des Wassers oxydirt, seinen Schwefel an demselben Punkte, wo es Wasserstoff entwickelt, frei werden lässt, so verbinden sich beide zu Schwefelwasserstoff. Es ist sehr häufig der Fall, dass sich die Körper in isolirter Gestalt nicht mit einander verbinden, dass sie aber sogleich die Verbindung eingehen, wenn sich beide im Entstehen berühren. Man nennt diess den Entstehungszustand (*status nascens*). — Selbst der Stangenschwefel enthält einen kleinen Antheil Wasserstoff, der nicht durch Schmelzen abgeschieden werden kann, und der ungefähr 0,004 vom Gewichte des Schwefels beträgt. Er offenbart sich als Wasser, wenn Schwefel mit einem wasserfreien Metalloxyde vermischt und erhitzt wird. — Eine andere Verbindung von Schwefel mit einem geringen Antheile Wasserstoff erhält man, wenn Schwefel mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und die Auflösung dann mit einer Säure vermischt wird. Der Schwefel fällt dabei in Form eines weissen Pulvers nieder, welches, gewaschen und getrocknet, in der Pharmacie *Sulphur praecipitatum* (Schwefelmilch) genannt wird. Wird er geschmolzen, so entweicht etwas Schwefelwasserstoffgas, und der Schwefel wird nach dem Erkalten gelb und eben so, als wie vor der Verbindung mit dem Alkali. — Es giebt noch eine andere Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff in Form eines ölartigen Liquidums, wovon ich beim Schwefelwasserstoffe reden werde.

Man kennt keine Verbindung des Schwefels mit Stickstoff.

Der Schwefel ist auflöslich in alkalischer Lauge, in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, ferner in Steinöl, fetten Oelen, und unter gewissen Umständen auch in Alkohol und Aether, wie an seinem Orte beschrieben werden soll.

Er wird zu mannigfaltigem Behufe in den Künsten und Gewerben angewendet, so wie auch in der Heilkunst als inneres und äusseres Mittel.

4. Phosphor.

Den Namen Phosphor (Lichtträger) hat dieser Körper von seiner Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, erhalten. Er kommt in der Natur niemals für sich vor, sondern muss künstlich dargestellt werden. Der Phosphor findet sich als Bestandtheil verschiedener Mineralien, der meisten Pflanzen und aller Thiere, bei welchen letzteren er sich in besonderer Menge in den Knochen vorfindet.

Der Phosphor wurde im Jahre 1669 zu Hamburg von einem bankerotten Kaufmann, Namens Brand, entdeckt, der seine Darstellung lange geheim hielt. Da er indessen nicht verheimlichen konnte, dass er ihn aus Harn gewann, so versuchte auch Kunkel, ein damaliger Chemiker, ihn hervorzubringen. Diess glückte ihm auch, und die Darstellung des Phosphors wurde nach und nach immer bekannter, bis Marggraf, und zuletzt Scheele, eine vortheilhaftere Darstellung desselben aus einem richtigeren chemischen Gesichtspunkte lehrten.

Seine Darstellung geschieht fabrikmässig. Sie erfordert einen hohen und anhaltenden Wärmegrad, und es ist daher schwierig, taugliche Gefässe dazu zu erlangen. Im Kleinen macht man den Phosphor aus Phosphorsäure, deren Bereitung ich weiter unten beschreiben werde. Drei Theile geschmolzene und wieder erstarrte Phosphorsäure werden in einem erhitzten Glas- oder Porphyrmörser schnell gepulvert, und mit einem Theile fein gestossener Holzkohle gemengt. Man bringt hierauf das Gemenge so schnell, als möglich, in eine auswendig mit Thon und Sand beschlagene gläserne, oder noch lieber in eine Porzellan-Retorte. Der Hals derselben wird in einen kleinen Glaskolben geführt, der so weit mit Wasser gefüllt ist, dass die Mündung des Halses davon bedeckt wird. Die Retorte wird dann in einen guten Zugofen eingelegt und vorsichtig bis zum vollen Weissglühen erhitzt. Hierbei verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoff der Phosphorsäure theils zu Kohlensäure, grösstentheils aber zu Kohlenoxydgas, welche beide als Gas entweichen, der Phosphor aber wird frei und destillirt in Tropfen über, welche im Wasser niederfallen und erstarren. Gegen den Schluss

der Arbeit geht zugleich eine brennbare Gasart mit über, die einen unangenehmen Geruch hat und vielen Phosphor enthält.

Man kann auch Phosphor erhalten, wenn man frischen Harn mit salpetersaurem Bleioxyd, oder salpetersaurem Quecksilber fällt, dann den Niederschlag, der aus einer Verbindung der Phosphorsäure mit dem angewandten Metalloxyd besteht, mit $\frac{1}{4}$ Kohlenpulver mengt und auf die vorhergehende Weise übertreibt. Das phosphorsaure Blei erfordert indessen eine so hohe Temperatur, dass der Versuch in Glasgefässen niemals glückt. Es ist daher besser, bei kleinen Versuchen den Niederschlag mit Quecksilber zu machen, weil dieses leichter reducirt wird.

Wenn der Phosphor während der Destillation nicht im Wasser aufgefangen und abgekühlt wird, so entzündet er sich in der Vorlage und verbrennt, wobei das Gefäss von der Hitze zersprengt wird.

Mit den geringsten Kosten erhält man den Phosphor aus verglastem sauren phosphorsauren Kalk, welcher mit Kohlenpulver gemengt, und in einer passenden Vorrichtung destillirt wird. Im Grossen wird er stets aus diesem Salze bereitet, und zwar auf die Weise, dass man eine syrupsdicke Auflösung desselben mit so viel Kohlenpulver mengt, bis sie zu einer halbtrockenen Masse geworden ist, die man dann gut durcheinander arbeitet und in einem eisernen Topfe, unter stetem Umrühren, trocknet. Man sieht die Masse nicht eher als getrocknet an, als bis sie dunkel geglüht hat, wo man sie dann abkühlt, und so schnell als möglich in eine steinerne Retorte bringt, die vorher mit feuerfestem Thone beschlagen worden ist. Statt einer Vorlage kittet man ein Kupferrohr an, welches weit genug ist, um den Hals der Retorte umfassen zu können, und dieses Rohr wird einige Zoll weit vom Retortenhalse so umgebogen, dass ein Theil davon gerade niederwärts geht. Dieser niedersteigende Schenkel des Rohres wird in eine Flasche mit weiter Oeffnung geführt, welche man so weit mit Wasser gefüllt hat, dass dasselbe eine, oder ein paar Linien höher als die Oeffnung des Rohres steht, welche daher unter dem Wasserspiegel sich befindet. Die Flasche wird um das Rohr herum mit einer Korkscheibe verschlossen, durch welche nebenbei eine dünne

Glasröhre hineingesteckt wird, um den bei der Destillation sich entwickelnden Gasarten einen Ausweg zu verschaffen. Die Retorte wird in einen Ofen eingesetzt, der mit einem gewölbten Aufsatz versehen ist, der über und um die Retortenkugel gestellt werden kann, so dass diese auf allen Seiten erhitzt wird. Das Anfeuern geschieht anfangs äusserst langsam, so dass die Retorte etwa in 4 Stunden erst zum Glühen kommt; dann giebt man aber so lange volles Feuer, als man noch etwas Phosphor durch das Kupferrohr in das Wasser herabfallen sieht, was, nach der Grösse der Retorte, 15, 24 bis 30 Stunden fortdauern kann. Eine Retorte, die zwei Quart fasst und mit jenem kohlenhaltigen Gemenge ziemlich angefüllt ist, kann ungefähr ein Pfund Phosphor geben.

Eine noch vortheilhaftere Methode zur Darstellung des Phosphors möchte endlich die von Wöhler vorgeschlagene sein, welche wenigstens bei Versuchen im Kleinen ein günstiges Resultat gab. Man vermischt Beinschwarz, d. h. Pulver von verkohlten Knochen, die ein inniges Gemenge von Kohle mit phosphorsaurem Kalk sind, mit feinem Quarzsand und noch etwas Kohlenpulver, und setzt das Gemenge in feuerfesten thönernen Cylindern einer sehr hohen Temperatur aus. An die Mündung der Cylinder ist ein gebogenes kupfernes Rohr angebracht, welches mit dem andern Schenkel in ein Gefäss mit Wasser taucht. Diese Operation gründet sich darauf, dass die Kohle, wiewohl sie für sich nicht den phosphorsauren Kalk zu zersetzen vermag, diess doch bei Gegenwart der Kieselerde bewirkt, die sich mit der Kalkerde zu verbinden strebt. Da nun die Phosphorsäure nicht mehr durch die Verwandtschaft dieser letzteren vor der Einwirkung der Kohle bewahrt ist, so entstehen Kohlenoxydgas und Phosphor, die entweichen, und eine Verbindung von Kieselerde mit Kalkerde, die in den Cylindern zurückbleibt *).

*) Das bei der Darstellung des Phosphors sich entwickelnde Gas besteht aus Kohlensäuregas, welches durch Kalkwasser entfernt werden kann, und einer andern, unangenehm phosphorartig riechenden, mit Phosphorflamme brennenden Gasart, welche bei ihrer Verbrennung, ausser Phosphorsäure, auch Kohlensäure und Wasser bildet. Dieses Gas, welches von Trommsdorff für ein eigenthümliches phosphorhaltiges Kohlenwasserstoffgas betrachtet wurde, möchte indessen nur aus einem Gemenge von Kohlenoxydgas mit

Den erhaltenen Phosphor formt man auf folgende Weise in Stangen. Man zerschneidet ihn nämlich unter Wasser und legt ihn in eine Barometerröhre, oder noch lieber in eine conische Röhre, verschliesst die engere Oeffnung derselben gut mit einem Korke, giesst dann auf den Phosphor Wasser, und stellt die Röhre in ein Gefäss mit kochend heissem Wasser. Der Phosphor schmilzt dabei und bildet eine Stange, die nach dem Erkalten herausgenommen wird. Die Unreinigkeiten, die er etwa enthält, und die grösstentheils aus kohlehaltigem Phosphor bestehen, fliessen beim Schmelzen heraus und können dann abgesondert werden. Sonst pflegte man ihn theils noch einmal zu destilliren, theils unter warmen Wasser durch sämisch gegerbtes Ziegenleder zu pressen. Ist der Phosphor sehr roth, so muss man ihn erst in etwas erwärmtem ätzenden Ammoniak, und dann in warmen Weingeist schmelzen, wodurch er seine helle und klare Farbe erhält.

Der Phosphor hat eine blass gelbliche Farbe und ist durchscheinend. Er nimmt selten eine regelmässige Krystallform an, kann aber zum Krystallisiren gebracht werden, wenn man in einem bedeckten Gefässe in kochendheisser Naphtha soviel Phosphor auflöst, als darin löslich ist, und dann die Auflösung langsam abkühlen lässt, wodurch derjenige Theil des Phosphors, welchen die kochendheisse Naphtha mehr, als kalte, aufgelöst behalten kann, sich in Krystallen absetzt. Mitscherlich hat gezeigt, dass die Krystallform des Phosphors ein reguläres Dodecaëder ist. Nach seiner Angabe erhält man ihn dadurch am leichtesten krystallisirt, dass man Schwefel mit mehr als seinem doppelten Gewichte Phosphor zusammenschmilzt und unter Wasser langsam erkalten lässt, wobei ein Theil des Phosphors in ziemlich grossen, durchsichtigen, schwach gelblichen Krystallen anschiesst.

Thénard hat eine Eigenthümlichkeit in der Aggregation des Phosphors entdeckt, die darin besteht, dass er bei plötz-

---

etwas Phosphorwasserstoffgas oder etwas Wasserstoffgas, in welchem Phosphor verdampft ist, bestehen. Durch die Entstehung dieses Gases, indem es so viel Phosphor gasförmig mit wegführt, wird übrigens die Ausbeute an Phosphor ziemlich vermindert; daher man versucht hat, dasselbe in einem Apparate zu verbrennen, in welchem man wenigstens die sich bildende Phosphorsäure aufsammeln kann.

licher Abkühlung, indem er z. B. in geschmolzenem Zustande in eiskaltes Wasser gegossen wird, durch dieses augenblickliche Festwerden eine schwarze Farbe annimmt, dieselbe aber wieder beim Schmelzen verliert. Ferner zeigt der Phosphor das Eigenthümliche, dass er, unter gewissen Umständen nach dem Schmelzen, nachher selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur flüssig bleibt. Destillirt man ihn z. B. in einer gebogenen Glasröhre, so erstarren die Tropfen, auch nach dem völligen Erkalten, nicht eher, als bis man sie berührt; und wenn man Phosphor, wie bei einer Bereitungsart des Phosphorwasserstoffgases geschieht, mit kaustischer Kali-Auflösung gekocht hat, so bleibt er nach dem Erkalten noch mehrere Tage lang flüssig, erstarrt aber plötzlich, so wie man die alkalische Flüssigkeit davon abgiesst.

Im geschmolzenen Zustande ist der Phosphor vollkommen klar und durchsichtig; beim Festwerden aber wird er unklar. Bei gewöhnlicher Sommertemperatur der Luft ist er weich und biegsam wie Wachs; beim Gefrierpunkte ist er spröde und im Bruche krystallinisch. Wegen dieser Weichheit lässt sich der Phosphor nicht auf gewöhnliche Weise pulvern. Diess bewirkt man indessen, wenn man ihn in einer Flasche in lauem Wasser schmilzt und so lange damit schüttelt, bis er wieder erkaltet ist. Beide verwandeln sich beim Schütteln in feine Tropfen und die des Phosphors können sich natürlicherweise nach dem Erstarren nicht wieder vereinigen. Die feinsten Theilchen werden abgeschieden, und mit den gröberen das Verfahren wiederholt. Noch besser soll es mit Alkohol, statt Wasser, gelingen.

Sein specifisches Gewicht beträgt 1,77. In freier Luft stösst er weisse Dämpfe aus, die einen eigenthümlichen, fast knoblauchartigen Geruch haben und im Dunkeln leuchten. Sie rühren von einer Art langsamer Verbrennung her, weshalb der Phosphor stets unter Wasser in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss, wodurch der Zutritt der Luft zu ihm abgehalten wird. In verschlossenen Gefässen schmilzt der Phosphor bei + 35°,8, und wird farblos, dehnt sich plötzlich, kurz vor dem Schmelzen, um 3,14 p. C. von seinem Volumen aus, nach Erman d. j., fängt bei + 103° an, sich in einem leichten Rauche zu verflüchtigen, kommt endlich bei + 290° in's Ko-

chen und destillirt aus einem Gefässe in das andere über. Der Dampf oder das Gas des Phosphors ist ungefärbt.

Das Licht bringt eine eigene Veränderung im Phosphor hervor, deren innere Natur unbekannt ist und wobei, soviel man bis jetzt in Erfahrung gebracht, sein Gewicht nicht verändert wird. Der Phosphor wird nämlich durch das Licht geröthet, und diess geschieht nicht nur im luftleeren Raume, und selbst in der Leere des Barometers, sondern auch im Stickgas, Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas, unter Wasser, Spiritus, Oel und anderen Flüssigkeiten; und wenn man den Phosphor, in Aether, Oel oder Wasserstoffgas aufgelöst, dem Sonnenlichte aussetzt, so wird er sogleich als rother Phosphor daraus abgeschieden. Sehr leicht ist er dieser Veränderung im violetten Lichte, oder in Gefässen von violettem Glase unterworfen. Das Sonnenlicht schmilzt den Phosphor leicht im Stickgase, nicht aber im Wasserstoffgase, und im leeren Raume des Barometers sublimirt er sich in Gestalt glänzender rother Schuppen.

Das Atomgewicht des Phosphors kommt dem des Schwefels sehr nahe; es ist 196,143, und wird durch P bezeichnet. Selten aber geht der Phosphor anders als zu Doppelatomen in Verbindungen ein. P wiegt 392,285.

Mit *Sauerstoff* verbindet sich der Phosphor in verschiedenen Verhältnissen. Wenn Phosphor der offnen Luft ausgesetzt wird, so bildet sich auf seiner Oberfläche ein Dampf, der im Dunkeln leuchtet und aus phosphoriger Säure besteht. Beim Tageslichte sieht man diese Dämpfe der phosphorigen Säure unaufhörlich von dem Phosphor heruntersinken.

Bei einer Kälte von mehreren Graden erleidet der Phosphor keine Veränderung, allein schon bei einem oder einigen Graden unter dem Gefrierpunkte fängt er schwach an zu leuchten, und leuchtet bei einigen Graden darüber schon stärker. Schreibt man mit ein wenig Phosphor auf schwarzen oder blauen Grund, so werden die Buchstaben leuchtend und geben einen leuchtenden Rauch von sich. Das Licht wird bald schwächer und verschwindet, kommt aber auf einige Augenblicke wieder zum Vorschein, wenn man mit der Hand über die Schrift hinfährt. Am besten erhält sich die leuchtende Schrift, wenn man sie zwischen zwei Glasscheiben legt, wo sie 20 bis 30 Minuten ununterbrochen fortleuchtet, und

wenn auch das Licht schon einmal aufgehört hat, so kommt es doch wieder zum Vorschein, wenn man die Vorrichtung an einen warmen Stubenofen hängt. Dieses Licht wird von einiger Wärme begleitet und ist eine Art des Verbrennens, bei welchem Sauerstoff eingesogen wird. Geschieht der Versuch in eingeschlossener Luft, so hört das Licht auf, sobald der Sauerstoff verzehrt ist. In freier Luft überzieht sich der Phosphor mit sauren Tropfen von phosphoriger Säure, welche daher entstehen, dass die neugebildete phosphorige Säure aus der Luft Wasser an sich zieht, und tropfbarflüssig wird. Diese phosphorige Säure ist jedoch nicht rein, sondern mit Phosphorsäure gemengt, wie ich weiter unten bei dieser zeigen werde.

Im reinen Sauerstoffgas kann der Phosphor nicht leuchten, bevor er nicht bis zu + 24° bis + 28° erwärmt wird; dann leuchtet er aber desto stärker und entzündet sich leicht. Wird das Gas abgekühlt, so hört das Leuchten auf, beginnt aber sogleich von Neuem, wenn man etwas Stickgas hinzulässt. Sauerstoffgas, worin man bei niedriger Temperatur Phosphor verwahrt, riecht nach diesem und leuchtet schwach, wenn es im Dunkeln mit atmosphärischer Luft gemengt wird. Diess hat darin seinen Grund, dass sich der Phosphor für sich nicht bei niedrigeren Wärmegraden im Sauerstoffgas oxydirt, sondern nur darin verdunstet. Kommt das mit Phosphordämpfen beladene Sauerstoffgas mit Luft in Berührung, so bildet sich durch eine noch nicht ermittelte Mitwirkung des Stickgases phosphorige Säure, und in Folge hiervon das Licht. Hierbei findet indessen noch der sonderbare Umstand statt, dass gewisse Gase oder Dämpfe von flüchtigen Körpern, wenn sie der Luft beigemengt werden, die Oxydation des Phosphors gänzlich verhindern, ohne dass sie sich dabei, so viel man weiss, weder mit der Luft noch dem Phosphor verbinden. Nach Graham kann Phosphor in atmosphärischer Luft, die mit einem gleichen Volumen eines Kohlenwasserstoffgases, des sogenannten ölbildenden Gases, gemengt ist, bis zu + 100° erhitzt werden, ohne weder zu leuchten, noch sich zu entzünden. Bei + 13° wird das Leuchten des Phosphors in der Luft von $\frac{1}{450}$ des Luftvolumens ölbildendem Gas, von $\frac{1}{150}$ Aetherdampf, von $\frac{1}{1820}$ Steinöldampf, und von $\frac{1}{4444}$ Terpenthinöldampf verhindert. Es wird dabei kein Sauerstoff aus

der Luft aufgesogen, und ihr Volumen vermindert sich nicht bemerkbar in 24 Stunden. Auch Chlorgas, Schwefelwasserstoffgas und Alkoholgas verhindern, wiewohl in geringerem Grade, das Leuchten des Phosphors. Dagegen wird es nicht verhindert von Chlorwasserstoffsäuregas, von dampfförmigem kohlensaurem Ammoniak oder Campher. Dabei bietet die Verbrennung des Phosphors das Sonderbare dar, dass er sich leichter in einer verdünnten Luft, als in der von gewöhnlichem Druck entzündet. Daher müssen diese Gase, wenn sie die Oxydation des Phosphors verhindern sollen, bei verdünnter Luft in einem grösseren Verhältniss vorhanden sein. Graham fand, dass, wenn die Luft um $\frac{1}{6}$ verdünnt wird, ein Procent ölbildendes Gas zur Verhinderung des Leuchtens erforderlich sei; würde sie zur Hälfte verdünnt, so seien 2 Procent, zu zwei Dritttheil $3\frac{1}{3}$ p. C., und bis zu $\frac{9}{10}$ verdünnt, seien 10 p. C. ölbildendes Gas erforderlich. — Diese Eigenschaft des Phosphors, sich in verdünnter Luft leichter zu entzünden, wurde zuerst von van Marum beobachtet.

In verdünnter Luft, z. B. unter der Glocke einer Luftpumpe, entzündet sich der Phosphor von selbst, wenn er mit Harz gemengt, und auf etwas Baumwolle gelegt wird, und brennt mit einer schwachen, aber hohen Flamme. Dieser Versuch gelingt nicht, wenn die Stiefel der Luftpumpe nicht weit sind, und die Verdünnung nicht schnell vor sich geht. Man kann auch auf einen, bereits luftleer gemachten Recipienten ein kleines Gefäss aufschrauben, welches den Phosphor enthält, und die Verbindungsröhre zwischen beiden öffnen, wodurch die Entzündung ebenfalls statt findet. Anstatt des Harzes kann man auch Schwefel anwenden. Bestreut man eine trockene Stange von Phosphor stellenweise mit Harz oder Schwefel, und bringt sie dann unter den Recipienten der Luftpumpe, so bemerkt man, dass, beim Auspumpen der Luft, der Phosphor auf den bestreuten Stellen mehr zu leuchten anfängt, und dass dieses Leuchten mit der Verdünnung der Luft zunimmt, bis sich der Phosphor endlich entzündet. Die Ursache dieser Wirkung des aufgestreuten Schwefel- oder Harz-Pulvers oder der Einhüllung in Baumwolle, blieb lange unbekannt, bis Bache zeigte, dass die meisten Pulver, z. B. von Kohle, Schwefelmetallen, Salzen, Kalk, Kreide, Alkali, womit der Phosphor stellenweise bestreut wird, schon in Luft von ge-

wöhnlichem Druck an der Stelle, wo sie liegen, eine Temperatur-Erhöhung veranlassen, wodurch der Phosphor daselbst zu schmelzen anfängt; und dass, wenn die Lufttemperatur + 16° und darüber ist, er sich auch bei gewöhnlichem Druck auf einem dieser Punkte entzündet, besonders beim Bestreuen mit Kohlenpulver.

Wenn Phosphor in einer Flasche unter Wasser aufbewahrt wird, so oxydirt er sich auf Kosten der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft theils zu Oxyd, theils zu phosphoriger Säure, und das Wasser wird säuerlich. Dieses Wasser besitzt die sonderbare Eigenschaft, dass es in einer wohl verkorkten Flasche leuchtet, so oft es darin umgeschüttelt wird, und bisweilen, ohne wahrnehmbare äussere Ursachen, einen schnell vorübergehenden Schein von sich giebt. Wenn man aus schwarzem Papier eine Figur ausschneidet und diese dann auf eine solche Flasche klebt, so erscheint im Dunkeln eine leuchtende Figur, wenn die Flasche geschüttelt wird. Wenn man den Pfropf öffnet, oder nicht fest schliesst, so verschwindet das Leuchtungs-Vermögen des Wassers augenblicklich, und kehrt erst dann wieder zurück, wenn die Flasche wieder eine Zeit lang luftdicht verschlossen gestanden hatte. — Auch dieses ist eine noch nicht erklärte Erscheinung.

Wird der Phosphor in freier Luft bis zu + 75° erhitzt, so entzündet er sich und brennt mit starker Flamme und dickem Rauche. Bei dieser Verbrennung entbindet der Phosphor, nach Welter, aus einer gegebenen Menge Sauerstoff 2mal so viel Wärme als der Wasserstoff oder Kohlenstoff. Dieser Rauch, der dabei wie Schnee herunterfällt, ist Phosphorsäure, die sich aus der Flamme in fester Gestalt absetzt. 100 Theile Phosphor nehmen dabei 128 Th. Sauerstoff auf. In der phosphorigen Säure verbindet sich der Phosphor nur mit $\frac{3}{5}$ dieser Quantität, oder mit 76,9 Theilen Sauerstoff. Der Phosphor hat noch niedrigere Oxydationsstufen, eine Säure, in welcher er nur $\frac{1}{5}$ so viel Sauerstoff, als in der Phosphorsäure, aufnimmt, und ein oder zwei Oxyde; aber man weiss noch nicht, in welchem Verhältnisse der Sauerstoff in den letztgenannten enthalten ist.

Durch Reiben entzündet sich der Phosphor leicht; man muss sich daher bei Versuchen damit in Acht nehmen, dass man Phosphorstückchen nicht zwischen den Fingern oder an

wollenen Sachen, z. B. an Tuch oder grauem Löschpapiere, reibt, weil dadurch leicht Unglück entstehen kann.

Phosphorwasserstoff. Mit dem Wasserstoff lässt sich der Phosphor nicht unmittelbar verbinden. Er verdampft bloss in diesem Gase, dessen Volumen dadurch etwas vergrössert wird, und ertheilt ihm die Eigenschaft, beim Vermischen mit atmosphärischer Luft im Dunkeln leuchtend zu werden.

Man war früher der Meinung, Phosphor und Wasserstoff könnten sich in mehreren Verhältnissen mit einander zu selbstständigen Gasen verbinden; allein zufolge neuerer Untersuchungen müssen diese alle, wie es scheint, auf eine einzige Verbindung zurückgeführt werden.

Gengembre entdeckte im J. 1783 ein Gas, welches sich an der Luft von selbst entzündete; er erhielt es durch Kochen von Phosphor mit einer Auflösung von reinem Kali. Es erregte grosse Aufmerksamkeit; allein man fand, dass es beim Aufbewahren, sowohl über Quecksilber als über Wasser, jene Eigenschaft verlor; und da sich dabei nicht selten ein Anflug von Phosphor auf dem Glasgefässe oder der Sperrungsflüssigkeit zeigte, so nahm man an, dass es dabei zu einem Gas mit geringerem Phosphorgehalt reducirt werde. Später entdeckte Davy, dass sich beim Kochen einer concentrirten Auflösung von phosphoriger Säure ein Phosphorwasserstoffgas entwickelt, welches sich nicht von selbst an der Luft entzündet, und welches keines der zuvor bekannten zu sein schien. Die relative Zusammensetzung dieser Gase wurde nun von mehreren Chemikern zu bestimmen gesucht. Unter diesen Untersuchungen zeichnen sich besonders die von Dumas und H. Rose aus. Dumas glaubte zu finden, das von Davy entdeckte Gas bestehe aus 1 Atom Phosphor und 3 Atomen Wasserstoff, das selbstentzündliche aber aus 1 Atom Phosphor und 2 At. Wasserstoff. Rose dagegen fand, dass das selbstentzündliche Gas aus 1 Atom Phosphor und 3 Atomen Wasserstoff besteht, während dagegen das von Davy entdeckte weniger Wasserstoff zu enthalten schien, wiewohl niemals so viel weniger, dass es nur 2 At. Wasserstoff auf 1 Atom Phosphor entsprach; es schien demnach ein Gemenge von zweien Gasen zu sein. Durch erneuerte, mühsame Untersuchungen glückte es endlich Rose, zu beweisen, dass alle diese, dem Anschein nach so verschiedenen Gase durchaus gleiche Zusammensetzung haben und

also nur verschiedene isomerische Modificationen ausmachen. Auch gelang es Rose, nach Willkühr das eine in das andere umzuwandeln. Wir haben also gegenwärtig nicht mehr als ein einziges Phosphorwasserstoffgas, aber unter zwei Modificationen, nämlich das selbstentzündliche und das nicht selbstentzündliche.

Selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Für die Bereitung dieses Gases hat man mehrere Methoden. Nach H. Rose bringt man in eine kleine, mit einer Gasleitungsröhre versehene Retorte (Fig. 1. Taf. II.) ein Gemenge von pulverigem gelöschtem Kalk (trockenem Kalkhydrat) mit einem grossen Ueberschuss sehr kleiner Phosphorstückchen, und erwärmt die Retorte, zuerst in kochendem Wasser, darauf über einer kleinen Lampe. Das sich entwickelnde Gas wird über Quecksilber oder Wasser aufgefangen, welches letztere man zuvor, zur Austreibung von atmosphärischer Luft, einige Zeit lang gekocht hat, und worin man auch bis zur Sättigung Kochsalz aufgelöst haben kann, um das Gas darin weniger auflöslich zu machen. Zu Anfang der Operation entwickelt sich dasselbe sehr rein; in dem Maasse aber, als die Menge des Phosphors im Kalke sich zu vermindern anfängt, und die Temperatur sich erhöht, entwickelt sich auch freies Wasserstoffgas, dessen Menge zu Ende der Operation bedeutend zunimmt. Die Bildung des Phosphorwasserstoffgases in diesem Falle gründet sich darauf, dass sich ein Theil des Phosphors auf Kosten des im Kalkhydrat enthaltenen Wassers oxydirt, und eine Säure bildet, die sich mit der Kalkerde verbindet; während der Wasserstoff dieses Wassers, indem er im Entstehungszustande mit geschmolzenem Phosphor in Berührung kommt, sich mit diesem letzteren zu Phosphorwasserstoff verbindet. Darum ist es auch nöthig, einen grossen Ueberschuss von Phosphor anzuwenden.

Nach Thomson erhält man dieses Gas ebenfalls sehr leicht, wenn man, in dem Fig. 8. Taf. II. abgebildeten Apparat, auf Phosphorcalcium verdünnte Chlorwasserstoffsäure giesst. Das Calcium verbindet sich in diesem Falle mit Chlor, und der Wasserstoff der Säure mit Phosphor. Das entwickelte Gas enthält, nach Versuchen von Dumas, ungefähr 13 Procent seines Volumens freies Wasserstoffgas.

Gengembre bereitete dieses Gas, indem er in einer Retorte Phosphor mit einer starken Auflösung von kaustischem Kali

Kali kochte. Hierbei oxydirt sich der Phosphor auf Kosten des Wassers zu unterphosphoriger Säure, die sich mit Kali sättigt, während der freiwerdende Wasserstoff, indem er mit geschmolzenem Phosphor in Berührung kommt, sich damit verbindet. Das auf diese Weise bereitete Gas enthält, nach Dumas, 50 bis 63 Procent seines Volumens freies Wasserstoffgas. Ausserdem ist dieses Verfahren noch mit der Schwierigkeit verknüpft, dass häufig im Augenblick, wo sich das Gas zu entwickeln anfängt, eine starke Detonation in der Retorte entsteht, wodurch diese zwar gewöhnlich nicht zersprengt, die Operation aber doch verdorben wird, weil sich die Retorte sogleich mit Wasser erfüllt, welches sie aus dem Gefässe, in welches ihr Hals oder die Mündung der Leitungsröhre taucht, einsaugt.

Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos. In Berührung mit der atmosphärischen Luft entzündet es sich von selbst und verbrennt mit der gewöhnlichen Flamme des Phosphors. Jede Blase von diesem Gas, wenn sie auf der Oberfläche von Wasser oder Quecksilber zerplatzt, entzündet sich mit einer kleinen Explosion, und bildet dabei einen schön verwebten Ring von weissem Rauch, der rasch in der Luft emporsteigt und sich erweitert. Selbst bei einer Erniedrigung der Temperatur bis zu -15^{0} entzündet sich das Gas noch von selbst, auch wenn es sehr viel freies Wasserstoffgas enthält. Lässt man Blasen von Phosphorwasserstoffgas in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glocke steigen, so verbrennen sie darin mit einem ausserordentlichen Glanz. Zuweilen aber entzünden sich dabei einige nicht, indem sie zerplatzen; alsdann bewirkt die nächst kommende, sich entzündende eine Explosion, die zwar gewöhnlich gefahrlos bleibt, dennoch aber Vorsicht erfordert.

Dieses Gas verbreitet, wenn sich eine Blase davon in der Luft nicht entzündet, einen sehr üblen Geruch, nicht unähnlich dem von faulen Fischen. Die Angaben über die Quantität, welche Wasser von diesem Gase aufzulösen vermag, variiren zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{50}$ seines Volumens; welche Verschiedenheiten in dem ungleichen Zustand von Reinheit des Gases, nämlich der Ab- oder Anwesenheit von mehr oder weniger freiem Wasserstoffgas, ihren Grund haben. Die Auflösung hat denselben Geruch wie das Gas, und einen unangenehmen Geschmack. Im Dunkeln ist sie nicht leuchtend, und in ver-

schlossenen Gefässen bleibt sie unverändert. Durch Kochen wird das Gas wieder unverändert ausgetrieben.

Das Phosphorwasserstoffgas verbindet sich weder mit den Alkalien noch den Erden; allein mehrere Metall-Auflösungen, z. B. die von Kupfer, Blei, Zinn, Silber, werden sowohl von dem Gas, als seiner Auflösung in Wasser, zersetzt, unter Bildung von braunen oder schwarzen Niederschlägen. Dieselben sind Verbindungen der Metalle mit Phosphor, aber in veränderlichen Proportionen, da die Reduction des Metalls eben sowohl durch den Phosphor als den Wasserstoff bewirkt wird, und sich zugleich Wasser und Phosphorsäure bildet.

Schwefel, den man in diesem Gas erhitzt, verwandelt sich in Schwefelwasserstoffgas, unter Abscheidung des Phosphors. Kalium, darin erhitzt, verbrennt, unter Erzeugung von Phosphorkalium und Zurücklassung von reinem Wasserstoffgas.

Nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Man erhält es durch Erhitzen einer sehr concentrirten Auflösung von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure in einer Retorte. Bei Anwendung von phosphoriger Säure erhält man nur $\frac{1}{4}$ von dem in derselben enthaltnen Phosphor in Phosphorwasserstoffgas verwandelt; $\frac{3}{4}$ davon werden zu Phosphorsäure. Bei Anwendung von unterphosphoriger Säure dagegen wird die eine Hälfte ihres Phosphorgehalts in Phosphorwasserstoffgas, und die andere in Phosphorsäure verwandelt. Es wird dabei Wasser zersetzt, welches den mit dem Phosphor verbundnen Wasserstoff im Gase liefert. Das auf diese Weise dargestellte Gas ist sehr rein, wenn man nicht unnöthigerweise die Temperatur erhöht hat, wodurch ein Theil des Gases in zurückbleibenden Phosphor und entweichendes freies Wasserstoffgas zersetzt wird. Wiewohl sich dieses Gas nicht von selbst an der Luft entzündet, so bekommt es doch diese Eigenschaft und explodirt, wenn man es mit Luft vermischt und schnell ausdehnt; eine Erscheinung, die zuerst von Houtou-Labillardière beobachtet wurde und die man auf folgende Weise bewerkstelligt: Man vermischt das Gas in einem Glascylinder über Quecksilber mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas, und umgiebt das Gefäss mit einem Drathgewebe, um sich vor Beschädigung bei einer etwaigen Explosion zu schützen. Indem man alsdann den Cylinder so weit emporhebt, dass das Quecksilber in demselben, bei einer Temperatur von $+ 20^{\circ}$,

um etwa 2 Decimeter höher zu stehen kommt, als ausserhalb, so findet plötzlich eine Explosion statt. Ist die Temperatur unter + 20°, so muss das Gasgemenge, um zu explodiren, noch mehr verdünnt werden.

Dieses Gas verhält sich wie das vorhergehende, mit dem wesentlichen Unterschied, den sie hinsichtlich der ungleichen Entzündlichkeit zeigen. Nach Davy nimmt Wasser $\frac{1}{8}$ seines Volumens von diesem Gase auf. Beide Gase sind, nach Rose's neuesten Versuchen, gleich schwer; ihr specifisches Gewicht variirt zwischen 1,175 und 1,191; das des nicht selbstentzündlichen Gases fand er zuweilen bis zu 1,22, was er eingemengtem Phosphordampf zuschreibt. Inzwischen schwankte die Ungleichheit der Versuche um dieselbe Mittelzahl. Der Geruch ist bei beiden Gasen gleich. Von Schwefel und Kalium, die man darin erhitzt, werden sie auf gleiche Weise zersetzt, und ihr Volumen wird dabei von 1 zu $1\frac{1}{2}$ vergrössert. Nimmt man an, dass das Gas aus 3 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. gasförmigem Phosphor besteht, verdichtet zu 2 Volumen, so müsste sein specifisches Gewicht 1,1837 sein, was zwischen die oben angegebenen Zahlen fällt. Damit stimmen auch die Quantitäten von Sauerstoff überein, die zur Verbrennung des Gases zu Wasser und Phosphorsäure erforderlich sind. Man kann demnach als ausgemacht annehmen, dass das Gas aus 1 Atom Phosphor und 3 Atomen Wasserstoff besteht, was auf 100 Theile 91,29 Phosphor und 8,71 Wasserstoff entspricht, und durch das zusammengesetzte Zeichen PH^3 ausgedrückt wird.

Rose fand, dass das selbstentzündliche Gas, wenn es lange über Quecksilber aufbewahrt wird, häufig seine Selbstentzündlichkeit verliert, ohne dass es dabei Phosphor absetzt oder sein Volumen ändert; man muss es aber vor dem Aufsammeln durch eine abgekühlte Röhre geleitet haben, worin es allen in ihm abgedunsteten Phosphor absetzen kann. Diese Veränderung besteht also nur darin, dass es allmählig in die nicht selbstentzündliche Modification übergeht. Auf der andern Seite fand er zuweilen, dass das nicht selbstentzündliche Gas beim Aufbewahren selbstentzündlich wurde, besonders, wenn es eine grössere Menge atmosphärischer Luft enthielt, womit es nach einiger Zeit gewöhnlich von selbst explodirt. Der schönste Beweis für den Uebergang

des einen Gases in das andere ist indessen folgender: Rose fand nämlich, dass mehrere Chlorverbindungen die Eigenschaft haben, Phosphorwasserstoffgas zu absorbiren; so z. B. die Chloride von Titan und Zinn, das Superchlorid von Antimon, das Chloraluminium; auch verbindet es sich ausserdem mit Brom- und mit Jod-Wasserstoffsäure. Alle diese Körper nehmen, auf gleiche Quantitäten, auch gleiche Volumina der beiden Modificationen von Phosphorwasserstoffgas auf. Kommen diese Phosphorwasserstoff-Verbindungen mit Wasser in Berührung, so entweicht das Gas, welches nun seine Selbstentzündlichkeit verloren hat, es mag nun die selbstentzündliche oder die andere Modification gewesen sein, die absorbirt war. Wird dagegen eine solche Verbindung mit flüssigem kaustischen Ammoniak (Auflösung von Ammoniak in Wasser) übergossen, so entweicht das Gas selbstentzündlich, auch dann, wenn die Chlorverbindung die nicht selbstentzündliche Modification absorbirt hatte. Kein anderer Körper, als Ammoniak, besitzt diese Eigenschaft, das Gas selbstentzündlich zu machen; weder andere Alkalien, noch Säuren, noch Salze, in dem Wasser aufgelöst, womit das Gas ausgetrieben wird, können diesen Uebergang in die andere Modification bewirken.

Nach Grotthuss giebt es auch eine tropfbarflüssige Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff, die entstehen soll, wenn man Phosphor mit einer Lösung von Kali in Alkohol kocht. Der Phosphor wird dabei flüssig und bleibt es auch nach dem Erkalten; kocht man ihn mit luftfreiem Wasser, so entweicht Phosphorwasserstoffgas, ohne dass man im Wasser Phosphorsäure aufgelöst findet, d. h. ohne dass Wasser zerlegt wird, und der Phosphor erstarrt nach dem Abkühlen. Diese Verbindung hat mit den liquiden Verbindungen des Schwefels mit Schwefelwasserstoffgas Aehnlichkeit.

Endlich giebt es auch eine starke Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff. Man erhält sie, wenn Phosphorkalium mit Wasser behandelt wird, wobei sie sich in Gestalt eines in der Flüssigkeit unlöslichen gelben Pulvers abscheidet. Es wurde zuerst von Rose beobachtet, seine Zusammensetzung aber von Magnus ausgemittelt. Nach diesem wird es beim Schmelzen, wozu aber eine höhere Tem-

peratur als zum Schmelzen des Phosphors erforderlich ist, in Phosphorwasserstoffgas und in Phosphor zersetzt. Da die gewöhnliche Darstellung des Phosphorkaliums, wegen der dabei stattfindenden, die Glasgefässe zersprengenden Feuer-Entwickelung, mit Schwierigkeiten verbunden ist, so empfiehlt Magnus eine andere Methode, nämlich Phosphor und Kalium unter Steinöl zusammenzuschmelzen. Das sich dabei unter heftigem Aufkochen des Steinöls bildende Phosphorkalium ist eine gelbe Masse, welche man, nachdem sie durch Pressen vom Steinöl befreit ist, in Wasser wirft, wobei sich dann der starke Phosphorwasserstoff abscheidet. Indessen ist es, auf diese Weise gebildet, nicht ganz frei von Bestandtheilen des Steinöls.

Phosphor und Schwefel. Phosphor und Schwefel können sich in allen Verhältnissen vereinigen, und diese Verbindungen sind leichter entzündlich, als der Phosphor für sich. Man erhält sie entweder, wenn man Phosphor und Schwefel zusammenreibt, wobei sie sich aber leicht entzünden, oder besser, wenn man beide in warmen Wasser zusammenschmilzt. Beide werden durch ihre Vereinigung leichter schmelzbar als vorher. Eine Mischung von 1 Th. Phosphor und 9 Th. Schwefel schmilzt bei $+ 25^{0}$, von 1 Th. Phosphor und 18 Th. Schwefel, bei $+ 15^{0}$; 2 Th. Phosphor auf 1 Th. Schwefel, bei $+ 10^{0}$; 1 Th. Phosphor auf 1 Th. Schwefel, bei $+ 5^{0}$.

Lässt man eine solche Mischung mit Wasser übergossen stehen, so entwickelt sie, besonders im Lichte, Schwefelwasserstoffgas; das Wasser wird von phosphoriger Säure sauer, und diess dauert so lange fort, bis einer von beiden Bestandtheilen gänzlich verschwunden ist, und nur noch Schwefel oder Phosphor allein zurückbleibt. Herrscht letzterer vor, so wird er dennoch vom Lichte nicht geröthet. Kocht man die Mischung von beiden mit Wasser, so entsteht dieselbe Gasentwickelung, ist aber bisweilen von einer Explosion begleitet, welche das Gefäss zersprengt.

Man hat es noch nicht versucht, Phosphor und Schwefel in solchen Atom-Verhältnissen mit einander zu verbinden, welche seinen Sauerstoff-Verbindungen entsprechen, wiewohl nicht zu zweifeln ist, dass dieser Versuch zu interessanten Resultaten führen werde. Ich habe zwar durch

Versuche gefunden, dass der Phosphor Sulfida giebt, die sich mit Schwefelbasen zu farblosen Salzen verbinden können, habe aber diese Versuche nicht weiter als bis zu diesem allgemeinen Verhalten ausgedehnt. Neuerlich hat indessen Serullas auf die Weise ein Phosphorsulfid hervorgebracht, dass er flüssiges Phosphorsuperchlorür (wovon weiter unten) durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte. Der Wasserstoff verband sich dabei mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff, welcher als Gas entwich, und der Schwefel mit dem Phosphor zu Phosphorsulfid, welches eine nicht krystallinische, hell citrongelbe Masse bildete, die aus 1 Doppelatom Phosphor und 3 Atomen Schwefel bestand, $= PS^3$ oder $\dddot{P}$, d. h. in 100 Theilen aus 39,4 Th. Phosphor und 60,6 Th. Schwefel.

Ausser den Verbindungen mit diesen einfachen Stoffen, kann der Phosphor auch in Aether, Naphtha, Fett und in fetten und flüssigen Oelen aufgelöst werden. Alle diese Auflösungen leuchten beim Zutritte der Luft im Dunkeln.

Der Phosphor ist fast ohne technische Anwendung; die einzige, die Erwähnung verdient, ist die zu Feuerzeugen, deren Gebrauch indessen öfters nicht ganz gefahrlos ist. Das Nähere darüber folgt im letzten Th. Art. *Feuerzeuge*.

In der Arzneikunde wird der Phosphor als innerliches Mittel, und in der Pharmacie zur Bereitung der reinen Phosphorsäure angewandt.

4. Chlor.

Dieser Körper wurde im Jahre 1774 von Scheele entdeckt. Er kommt in der Natur ziemlich häufig vor, hauptsächlich im Kochsalze, in welchem er mit dem Metalle Natrium verbunden ist; er findet sich ausserdem in einigen andern Verbindungen, sowohl in der organischen als unorganischen Natur.

Aus dem Kochsalze wird das Chlor auf folgende Art dargestellt: 3 Th. Salz werden mit 2 Th. Braunstein genau gemengt und das Gemenge in einer Retorte mit $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure übergossen, welche zuvor mit 4 Th. Wasser verdünnt worden ist. Der Hals der Retorte geht luftdicht in eine kleine Vorlage, die mit einer Gasleitungsröhre versehen ist. Die Retorte wird auf einer Sandkapelle er-

wärmt, und das sich alsdann entwickelnde Gas aufgefangen. Figur 14. Taf. II. stellt diesen Apparat vor; a die tubulirte Retorte mit der Trichterröhre b, durch welche die Säure nachgegossen wird, und c die Vorlage mit der Leitungsröhre.

Das Chlor kann, bei gewöhnlicher Temperatur und Druck der Luft, nicht in fester oder flüssiger Form erhalten werden, sondern bildet eine Gasart, die indessen zu den coërcibeln gehört, und welche man entweder als Gas auffangen oder von Wasser einsaugen lassen kann. Seine Entwickelung beginnt erst, wenn die Masse erwärmt worden ist, wobei sich die Gefässe mit einem dunkelgelben Gase erfüllen. Die Vorlage, welche hierbei gebraucht wird, dient dazu, um die, bei der Operation überdestillirende, gewöhnlich saure Flüssigkeit aufzunehmen; man muss sie so klein als möglich wählen, damit man um so weniger atmosphärische Luft mit dem Gase vermengt bekommt. Der Verlauf hierbei ist folgender: Das Kochsalz besteht aus Chlor, verbunden mit Natrium. Die Schwefelsäure bestrebt sich, mit dem Oxyde des Natriums (dem Alkali-Natron) sich zu verbinden. Man setzt das Mangansuperoxyd hinzu, um, auf Kosten seines überschüssigen Sauerstoffs, das Natrium zu oxydiren und Natron zu bilden, wobei das Chlor frei wird und in Gasgestalt weggeht. In der Retorte bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Manganoxydul, mechanisch gemengt mit überschüssigem, unzersetzt gebliebenen Superoxyd.

Eine andere Darstellungsweise des Chlors besteht darin, dass man, in einem, dem bei der Entwickelung des Wasserstoffgases beschriebenen ähnlichen Apparate, fein gepulvertes Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) vermischt, die man mit so viel Wasser verdünnt hat, dass sie nicht mehr an der Luft raucht. Das Gemenge wird gelinde erhitzt, wobei das Gas sich bald zu entwickeln anfängt. Ist die Säure zu concentrirt, so geht Chlorwasserstoffsäuregas mit dem Chlorgase weg und verunreinigt es. — Bei dieser Operation verbindet sich der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff in dem Mangansuperoxyd zu Wasser, und das Mangammetall mit Chlor; aber das Mangan kann bei der Temperatur, bei welcher der Versuch vorgenommen wird, nicht mehr als die Hälfte von dem Chlor zurückbehalten, welches durch den Sauerstoff des Superoxyds seines Was-

serstoffs beraubt wird, und deshalb geht die andere Hälfte in Gasform weg*).

Man kann das Chlor nicht ohne grossen Verlust in Gasgestalt aufsammeln, weil es sowohl vom Wasser als vom Quecksilber absorbirt wird. Zur Füllung der Flaschen und der Gaswanne bedient man sich am besten einer gesättigten Auflösung von Kochsalz, denn diese Flüssigkeit saugt von den meisten Gasen viel weniger ein, als reines Wasser. Man schreibt auch vor, das Chlorgas auf die Weise aufzusammeln, dass man die Gasleitungsröhre bis auf den Boden eines langen cylindrischen Glases reichen lässt, dessen Oeffnung nicht sehr weit, oder unvollkommen mit einem Pfropfe verschlossen ist, durch welchen die Röhre geht. Da das Chlorgas viel schwerer als die atmosphärische Luft ist, so sammelt es sich zu unterst an, und indem sich das Gefäss mit Chlorgas füllt, wird die atmosphärische Luft nach oben ausgetrieben, so dass endlich das Gefäss nur mit Chlor gefüllt ist. Man muss dann, wenn man das Gas sich im Glase erheben sieht, dieses senken, so dass die Gasleitungsröhre allmählig herausgezogen wird; denn würde man sie gegen das Ende auf einmal herausziehen, so würde atmosphärische Luft eindringen, um ihren Raum auszufüllen. Diese Methode kann für Versuche angewendet werden, die keine grosse Genauigkeit erfordern, denn man verliert weniger Gas dabei; aber das Gas wird immer sehr mit atmosphärischer Luft gemengt, denn die Gase durchdringen sich stets in allen Richtungen.

Will man sich trocknes und reines Chlor verschaffen, so sammelt man das Gas über einer Flüssigkeit, z. B. einer Kochsalzauflösung, in einer Glasglocke auf, die oben mit einem Hahn versehen ist. Das Gefäss, welches man mit Gas füllen will, muss ebenfalls mit einem ähnlichen Hahn versehen sein, der auf die Luftpumpe geschraubt, und wodurch die Luft aus dem Gefässe ausgepumpt werden kann. Man bindet dann luftdicht eine mit gröblichem Pulver von Chlorcalcium gefüllte

---

*) Bei der Darstellung dieses Gases hat die Flüssigkeit, woraus es sich entwickelt, grosse Neigung aufzuschäumen und überzusteigen; diesem Uebelstande lässt sich sehr leicht dadurch vorbeugen, dass man auf die Oberfläche der Masse ein wenig Terpenthinöl oder auch Baumöl giesst, welche ein augenblickliches Bersten der Blasen und Sinken des Schaumes bewirken.

Glasröhre zwischen die mit Gas gefüllte Glocke und das luftleere Gefäss; werden dann die Hähne beider geöffnet, so saugt das luftleere Gefäss das Gas aus der Glocke durch die mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Das darin liegende Salzpulver nimmt dann alle Feuchtigkeit aus dem Gase auf, welches nun trocken in das luftleere Gefäss kommt. Es versteht sich, dass man den Hahn des letzteren nicht ganz öffnen darf, sondern nur zum Theil, damit nicht das Gas zu schnell durch das Chlorcalcium gehe. Man muss zuvor den mehligen Theil des Pulvers durch Absieben weggeschafft haben, weil er sonst leicht mit dem Gase in das luftleere Gefäss geblasen wird.

Versucht man das Gas über Quecksilber aufzufangen, so wird es davon noch schneller als vom Wasser absorbirt und bildet auf der Oberfläche des Quecksilbers ein dunkelgraues Pulver von Chlorquecksilber.

Die Farbe des Chlorgases ist dunkelgelb. Je mehr es mit Luft vermengt ist, um so blasser ist es. Manche finden etwas Grünliches in seiner Farbe; in Beziehung hierauf bekam es von Humphry Davy seinen Namen, vom griechischen Worte χλωρος, grüngelb. Es hat einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch, welcher ein Gefühl von Trockenheit in der Nase und einen Reiz zum Husten in der Luftröhre, mit Druck auf der Brust, hervorbringt, was kürzere oder längere Zeit anhält, je nachdem die Luft, die man eingeathmet hat, mehr oder weniger mit Chlorgas vermischt war. Die Symptome gehen leicht in Schnupfen mit Kopfweh und gelindem Fieber über. Reines Chlorgas ist beim Einathmen absolut tödtlich. Sein spec. Gewicht ist 2,47. Es unterhält das Verbrennen sehr vieler Körper, und die meisten entzünden sich darin bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, wodurch es sich sowohl vom Sauerstoff als Schwefel unterscheidet. Ein grosser Theil der Metalle, wenn sie als Pulver hineingebracht werden, entzünden sich darin und glühen fort, indem sie sich mit Chlor verbinden. Diese Verbindungen werden Chlorüre oder Chloride genannt und gehören zu der Klasse von Körpern, welche wir Salze nennen. Ein Wachslicht brennt im Chlorgase mit russender Flamme.

Wird Chlorgas zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ seines Volumens zusammengedrückt, so wird es, nach Faraday's Versuchen, condensirt, und bildet eine tief dunkelgelbe oder grünlichgelbe

Flüssigkeit, welche, selbst weit unter dem Gefrierpunkte des Wassers, nicht fest wird. Ihr spec. Gewicht scheint 1,33 zu sein. Sie bricht das Licht weniger als Wasser, und kann bei diesem Drucke, in einem passenden Apparat, bei + 33° überdestillirt werden. Hört der Druck auf, so verdampft die Flüssigkeit sogleich, und erregt dabei eine so starke Kälte, dass sich ein Theil des condensirten noch einige Augenblicke lang flüssig erhält, nachdem der Druck schon aufgehört hat.

Das Atomgewicht des Chlors ist 221,326. Es wird durch Cl bezeichnet. Es verbindet sich meistens nach Doppelatomen. Cl wiegt 442,651.

Das Chlor verbindet sich schwierig mit *Sauerstoff* und nie unmittelbar. Wir kennen vier Oxydationsstufen davon, ein Oxyd und drei Säuren, worin Chlor den Sauerstoff in dem relativen Verhältnisse = 1, 3, 5 und 7 aufnimmt. Wir werden späterhin diese Körper kennen lernen.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich das Chlor, so viel man bis jetzt weiss, nur in einem einzigen Verhältnisse zu Chlorwasserstoff, welcher eine der stärksten Säuren bildet, bekannt unter dem Namen Salzsäure, deren ausführlichere Beschreibung unter den Säuren folgt. Werden gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas bei Feuerlicht oder im Dunkeln mit einander vermengt, so verbinden sie sich nicht; wird aber das Gemenge vom Tageslicht getroffen, so vereinigen sie sich nach und nach, und es verschwindet die Farbe des Gases. Geschieht der Versuch über Wasser, so steigt dieses in dem Maasse, als die Verbindung vor sich geht, weil das Chlorwasserstoffgas, welches gebildet wird, darin auflöslich ist. Waren die Gase rein und genau gemessen, so bleibt kein Rückstand. Wird dagegen das Gemenge unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffen, so brennt es mit Knall ab, wie Knallluft. Diese Mengung darf daher nie im Tageslichte vorgenommen werden, und will man diesen Effekt durch das Sonnenlicht hervorbringen, so macht man die Mengung in einem dunkeln Zimmer, bedeckt das Gefäss mit einem undurchsichtigen Futterale, wenn es in's Tageslicht gebracht wird, und nimmt jenes durch eine passende Vorrichtung ab, so dass man vor den Glassplittern gesichert ist, wenn das Glas zerschlagen wird. Ist die Luft klar und steht die Sonne hoch am Himmel, so explodirt das Gemenge in dem Augenblicke,

in dem es enthüllt wird. Es sind in diesem Falle die Strahlen des violetten Saumes vom Farbenbilde, welche das Gasgemenge entzünden. Die rothen, gelben oder grünen wirken nicht darauf. Deshalb entsteht keine Explosion, wenn das Gas in Glas eingeschlossen ist, welches eine von diesen Farben hat. Auch der elektrische Funke entzündet dieses Gasgemenge. Sammelt man das durch die Explosion gebildete Chlorwasserstoffsäuregas, so findet man, dass sein Volumen gleich gross mit dem Volumen des Gasgemenges vor der Verbindung ist, so dass also hier keine Condensation statt findet.

Chlorstickstoff. Mit Stickstoff verbindet sich das Chlor, wenn sich beide im Entstehungszustande treffen, zu einem Körper von sehr sonderbaren Eigenschaften, welcher im J. 1812 von Dulong entdeckt wurde. Wir nennen ihn Chlorstickstoff. Man erhält ihn, wenn man eine Glasglocke mit einer nicht völlig gesättigten Auflösung von Salmiak (Chlorammonium), oder überhaupt von einem Ammoniaksalze in Wasser füllt, diese dann in eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Schale umstülpt, und hierauf Chlorgas in die Glocke leitet; das Gas wird allmählig absorbirt, die Flüssigkeit nimmt eine gelbliche Farbe an, und man sieht ölartige Tropfen sich auf der Oberfläche bilden, die dann zu Boden sinken und sich zu einem pomeranzengelben, ölartigen Liquidum ansammeln, welches Chlorstickstoff ist. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft geht seine Bildung nur langsam vor sich, aber bei $+ 28^{0}$ bis $+ 30^{0}$ sehr schnell. Der Verlauf dieser Operation ist folgender: Das Ammoniak in dem Salze besteht aus Stickstoff und Wasserstoff. Ein Theil Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, die in der Flüssigkeit bleibt, und der Stickstoff verbindet sich in dem Entstehungs-Momente mit einem andern Theile Chlor; aber diese Verbindung ist in Wasser schwer löslich, und sie scheidet sich, nachdem die Flüssigkeit, so viel sie konnte, davon aufgenommen hat, in Gestalt feiner Tropfen ab, die sich dann zu grösseren ansammeln. Sobald die Flüssigkeit einen gewissen Ueberschuss an Säure erhalten hat, hört alle fernere Einwirkung des Chlors auf.

Der Chlorstickstoff ist eine ölartige dunkelgelbe Flüssigkeit, die an der Luft sehr schnell verfliegt, einen eignen, dem Chlor ähnlichen Geruch besitzt, und dabei einen sehr hef-

tigen Reiz auf die Augen ausübt. Ihr specifisches Gewicht ist 1,653. Sie wird selbst bei hohen Kältegraden nicht fest. In verschlossenen Gefässen kann sie bei + 71° unverändert überdestillirt werden. Bei + 93° geschieht dieses mit heftigem Kochen oder fast Aufbrausen, und bei einer Temperatur zwischen + 96 und 100° explodirt sie mit einem äusserst heftigen Knalle, wodurch selbst offene Gefässe, worin sie sich befindet, zerschlagen werden. Diese Explosion ist von Feuer begleitet, und die Flüssigkeit verwandelt sich dabei in ein Gemenge von Chlorgas und Stickgas, in welchem sich das Volumen des ersteren zu dem des letzteren verhält = 3: 1. Die Ursache der Heftigkeit dieser Zersetzung und des Feuers, welches sich dabei zeigt, ist für uns ein Räthsel. Wir haben zuvor gesehen, dass Feuer und Explosionen bei den Verbindungen gasförmiger Körper entstehen, und haben diess für eine Folge der Vereinigung erklärt. Hier sehen wir eine Feuererscheinung, mit durchaus gleichen äusseren Charakteren, durch eine entgegensetzte Ursache hervorgebracht, nämlich durch die Trennung zweier mit einander verbundenen Körper. Dieser Umstand scheint eine Unvollkommenheit entweder in der Erklärung der Entstehung des Feuers bei den chemischen Verbindungen, oder in der Erklärung des inneren Verlaufes dieser Erscheinung anzuzeigen. Wir werden indessen künftig noch einige ähnliche Fälle kennen lernen, in welchen, wie es scheint, nur durch Trennung von Körpern Feuer entsteht. Alle diese Fälle kommen darin überein, dass die Körper, welche sich trennen, durch eine sehr lose Verwandtschaft verbunden sind, die nur bei niedrigen Temperaturen wirksam ist, und welche bei zunehmender Temperatur aufhört, indem die Körper entweder bloss von einander getrennt, oder auf andere, beständigere Art verbunden werden. Das Chloroxyd, das Wasserstoffsuperoxyd, der Jodstickstoff liefern ähnliche Beispiele. — Die Zusammensetzungs-Formel des Chlorstickstoffs ist = NCl^3.

Die Leichtigkeit, womit der Chlorstickstoff explodirt, macht alle Versuche damit sehr gefährlich, und man darf sich damit nicht ohne die strengsten Vorsichtsmaassregeln beschäftigen, z. B. nicht ohne Umgebung der Apparate mit einem Schirm von Drathgewebe, ohne Glasmaske vor dem Gesichte, u. dgl. Die Untersuchung dieses Körpers zog seinem Entdecker Dulong einen ernstlichen Augenschaden zu und verstümmelte

ihm die Finger, und der berühmte Davy, welcher die Untersuchung fortsetzte, wurde durch eine solche unvorhergesehene Explosion ebenfalls im Auge verwundet. Um auf die einfachste und am wenigsten gefährliche Art die explodirende Kraft dieses Stoffes zu zeigen, lässt man einen Tropfen davon von etwas Löschpapier aufsaugen, und nähert dieses dann schnell der Lichtflamme, wodurch er mit einem stärkeren Knalle als ein Büchsenschuss explodirt. Will man dagegen die dadurch entstehenden gewaltsamen Wirkungen zeigen, so kann man auf eine reine Theetasse etwas, von ein wenig Wasser bedeckten, Chlorstickstoff legen, die Theetasse auf ein loses Bret auf den Boden setzen, und dann den Chlorstickstoff entweder mit einem heissen Eisen oder mit einem in etwas Baumöl getauchten Stocke berühren. Das Wasser wird umhergeworfen, und das Stück der Theetasse, auf welchem der Chlorstickstoff lag, wird tief in das Bret geschlagen.

Chlorstickstoff, mit reinem Wasser in einer verschlossenen Flasche vermengt, löst sich darin nach und nach auf, das Wasser wird zersetzt, sein Sauerstoff giebt mit dem Stickstoff salpetrige Säure, und sein Wasserstoff mit Chlor Chlorwasserstoffsäure. Bringt man ein Metall zur Flüssigkeit, so nimmt dieses Chlor auf und Stickgas wird frei.

Wird Chlorstickstoff mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) übergossen, so entsteht, durch die Verwandtschaft der Säure zum Ammoniak, eine gegenseitige Zersetzung der Säure und des Chlorstickstoffs, wobei sich der Stickstoff mit dem Wasserstoff eines Theiles der Säure zu Ammoniak verbindet und Chlorgas entwickelt wird, wovon $\frac{1}{3}$ vom Chlorstickstoff und $\frac{2}{3}$ von zersetzter Chlorwasserstoffsäure kommen. Uebergiesst man Chlorstickstoff mit verdünntem, liquiden Ammoniak (Stickstoff-Wasserstoff), so wird er ebenfalls zersetzt, das Chlor darin verbindet sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Chlorwasserstoffsäure, welche Salmiak bildet, und Stickgas wird frei, wovon $\frac{1}{4}$ vom Chlorstickstoff und $\frac{3}{4}$ vom Ammoniak herrühren.

Der Chlorstickstoff hat die Eigenschaft zu explodiren, wenn er mit gewissen Körpern in Berührung kommt, mit andern dagegen sich ohne Explosion zu vereinigen. Wegen der Sicherheit bei Versuchen mit diesem Körper, ist es von Wichtigkeit zu wissen, mit welchen er explodirt. Die Ursache dieser Ex-

plosion durch Berührung mit gewissen Körpern möchte wohl davon abzuleiten sein, dass er sich mit ihnen verbindet und sich so erhitzt, dass der noch freie Theil durch die Hitze explodirt.

Unter den unorganischen Körpern explodirt er mit folgenden nicht: Schwefelkohlenstoff, worin er sich leicht auflöst; wird dieser dann angezündet und verbrennt, so erleidet der Chlorstickstoff eine langsame Zersetzung; verdünnte Auflösungen von Alkali, sowohl Kali als Ammoniak; Schwefel; Kohle; Schwefelwasserstoff- und Arsenikwasserstoffgas, aus denen Schwefel und Arsenik abgeschieden werden; Metalle, z. B. Zink, Zinn, Quecksilber, Kupfer; Schwefelmetalle, z. B. Schwefelantimon, Zinnober; concentrirte Säuren; Salze, z. B. salpetersaures Silber, welches indess davon getrübt wird und Chlorsilber giebt.

Mit folgenden unorganischen Materien explodirt er: Phosphor giebt von allen die stärkste Explosion; alle Verbindungen von Phosphor in unverbranntem Zustande, z. B. Phosphorcalcium, Phosphorwasserstoffgas, die Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, in Aether, in flüchtigen Oelen; Selen, Arsenik, Stickoxydgas, concentrirtes kaustisches Kali und concentrirtes kaustisches Ammoniak.

Mit folgenden organischen Produkten explodirt er nicht: Alkohol, welcher ihn nicht auflöst, sich aber damit zu einem in Alkohol unlöslichen, nicht explodirenden, ölartigen Körper verbindet; Aether, mit welchem er sich auf dieselbe Art verhält, die Verbindung gleicht Wachs; Campher, mit welchem er sich verbindet, und aus welcher Verbindung er wieder durch Alkohol abgeschieden werden kann, welcher den Campher auszieht; Zucker, Manna, Gummi, Stärke, Indigo, Gummi Ammoniacum, Gummilack, Harz, Wachs, Wallrath, Butter, Fett. — Mit folgenden organischen Materien explodirt er: Palmöl, Fischthran, Baumöl, Leinöl, Bernsteinöl, Terpenthinöl, Ambra, Myrrhe, Kautschuck. Die Verbindungen von Talgsäure und Oelsäure (die Seifen) mit den Oxyden des Quecksilbers, Silbers und Kupfers explodiren; aber die entsprechenden Verbindungen mit den Erdarten und mit Zinn- und Kobaltoxyd explodiren nicht. Mehrere der Flüssigkeiten, welche mit dem Chlorstickstoff explodiren, verlieren diese Eigenschaft, wenn man zuvor Chlorgas durch dieselben leitet.

Chlorschwefel. Mit Schwefel verbindet sich das Chlor leicht und bei gewöhnlicher Temperatur. Man legt gewaschene und getrocknete Schwefelblumen in ein hohes cylindrisches Glasgefäss, und leitet Chlorgas bis auf den Boden des Gefässes. Der Schwefel absorbirt das Gas, erweicht und zergeht endlich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Die Masse wird warm und muss dadurch abgekühlt werden, dass das Gefäss in mit Eis vermengtes Wasser gesetzt wird. Man lässt das Gas so lange durchstreichen, als es noch aufgesogen wird. Ist der Schwefel vollkommen gesättigt, so hat die Flüssigkeit eine schöne, gelbrothe Farbe. Sie hat einen eigenthümlichen sehr unangenehmen Geruch und einen scharfen, unangenehmen Geschmack. Sie raucht an der Luft. Ihr spec. Gewicht ist 1,628. Bei + 93° kann sie unverändert überdestillirt werden. In Wasser sinkt sie zu Boden wie ein Oel, und zersetzt sich langsam damit, wobei sich das Chlor mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, und der Schwefel mit Sauerstoff zu unterschwefliger Säure verbinden, welche letztere jedoch sich bald, auf die, dieser Säure eigne Art, in schweflige Säure und Schwefel, welcher sich niederschlägt und die Flüssigkeit unklar macht, zu zersetzen anfängt. Ein getrocknetes Lackmuspapier wird nicht von Chlorschwefel geröthet, aber wohl ein solches, welches Feuchtigkeit enthält, auf deren Kosten sich diese Säuren bilden.

Man kann diese Verbindung noch auf die Weise erhalten, dass 100 Thl. Chlorquecksilber (Quecksilber-Sublimat) mit $11\frac{3}{4}$ Th. Schwefel wohl vermengt und bei gelinder Wärme destillirt werden. Statt des Chlorquecksilbers kann man auch Chlorzinn anwenden, dann nimmt man aber $\frac{1}{3}$ von dessen Gewicht Schwefel.

Wird der Chlorschwefel in einem verschlossnen Gefässe mit Schwefel digerirt, so löst sich dieser auf, und das specifische Gewicht der Flüssigkeit wird 1,7. Dabei löst sich, selbst in der Kälte, bedeutend mehr Schwefel auf, als die Flüssigkeit zuvor enthielt. Sättigt man sie in der Wärme damit, so schiesst beim Erkalten wieder ein grosser Theil des aufgelösten Schwefels in schönen Krystallen an. Wird die Auflösung destillirt, so erhält man wieder unveränderten Chlorschwefel, und der aufgelöst gewesene Schwefel bleibt in der Retorte zurück. Lässt man die Auflösung in offner Luft ver-

dunsten, so schiesst daraus der Schwefel ebenfalls in Krystallen an. Sie ist also mehr als eine Auflösung von Schwefel in Chlorschwefel, denn als eine niedrigere Chlorstufe des Schwefels zu betrachten. — Der Chlorschwefel löst ferner auch Phosphor auf; von Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas aber wird er nicht verändert.

Ueber die Zusammensetzung des Chlorschwefels sind die Meinungen getheilt gewesen. Bucholz, der ihn zuerst analysirte, fand ihn aus 47,4 Th. Schwefel und 52,6 Th. Chlor zusammengesetzt. Davy fand 30 Th. Schwefel und 70 Th. Chlor, und Dumas bekam fast dasselbe Resultat, indem er 31,25 Th. Schwefel und 68,75 Th. Chlor fand. Unter diesen Analysen entspricht die erstere 1 Atom Schwefel auf 1 einfaches Atom Chlor; die letztere dagegen 1 Atom Schwefel auf 1 Doppelatom Chlor. Man wurde dadurch auf die Vermuthung gebracht, dass die Verbindung, die sich abdestilliren lässt, diese Zusammensetzung, und die, durch Auflösung von mehr Schwefel erhaltene die von Bucholz angegebne Zusammensetzung habe. Nun hat aber H. Rose gezeigt, dass es die destillirbare Verbindung ist, welche die von Bucholz angegebene Zusammensetzung hat, die nämlich aus einem Atom von jedem Element besteht, = SCl, was auf 100 Theile 47,615 Schwefel und 52,385 Chlor beträgt. Als Rose diese Verbindung bis zur völligen Sättigung Chlorgas absorbiren liess, erhielt er eine etwas röthere und nach freiem Chlor riechende Flüssigkeit, die 36,04 Proc. Schwefel und 63,96 Chlor enthielt; woraus also hervorging, dass auf diese Weise keine Verbindung mit Chlor von der, von Davy und Dumas angegebenen Zusammensetzung hervorgebracht werden kann. Inzwischen stimmen die von Rose gefundenen Zahlen mit einer Verbindung von 2 Atomen Schwefel mit 3 At. Chlor, die noch eine kleine Menge eingesognen freien Chlorgases enthält, ziemlich gut überein. Rose hat aber nicht untersucht, ob sie als eine selbstständige und bestimmte Verbindung betrachtet werden kann.

Chlorphosphor. Sowohl Phosphor als Phosphorwasserstoff entzünden sich und brennen mit blasser Flamme im Chlorgase. Beträgt die Menge des Phosphors nicht mehr als 1 Gran auf 9 Cubikzoll Gas, so wird das Produkt der Vereinigung fest und setzt sich als ein krystallinisches Gewebe ab;

ab; beträgt aber der Phosphor mehr als 2 Gran, so wird die Verbindung flüssig. Chlor giebt mit Phosphor drei bestimmt verschiedene Verbindungen; ihre Eigenschaften und Bereitungsarten sind folgende:

a) Phosphorsuperchlorid wird auf zwei Arten erhalten: 1) Phosphor wird in eine mit einem Hahne versehene Retorte gelegt; die Luft wird ausgepumpt und trocknes Chlorgas allmählig hineingelassen. Der Phosphor fängt an zu rauchen, und entzündet sich, wenn das Gas schnell hinzugelassen wird. Wenn kein Gas mehr absorbirt wird, so findet man auf den Wänden der Retorte einen weissen Körper sublimirt, welcher diese Verbindung ist. 2) In das sogleich zu beschreibende Phosphorsuperchlorür, welches sich in einem cylindrischen Glasgefässe befindet, wird so lange getrocknetes Chlorgas geleitet, als dasselbe noch aufgesogen wird und bis die flüssige Verbindung durchaus fest geworden ist. Um sicher zu sein, dass kein Theil der flüssigen Verbindung mehr übrig ist, wird das Gefäss am Boden gelinde erwärmt, wo dann die letztere, als die flüchtigste, sich höher im Gefässe hinauf zieht, und da vom Gase getroffen wird. Auf diese Art erhält man diese Verbindung am besten in grösserer Menge und ohne dazu kostbare Apparate zu bedürfen.

Die Verbindung ist schneeweiss und stellt, auf die erste Bereitungsart erhalten, eine weisse, krystallinische Wolle, nach der letzteren, eine mehr zusammenhängende Masse dar. Sie sublimirt sich mit der grössten Leichtigkeit bei einer Temperatur, welche nicht bis zu $+100^{\circ}$ geht, und bei einer gelinden Pression in verschlossenen Gefässen, z. B. in einer wohl verkorkten Glasröhre kann sie vor der Verflüchtigung geschmolzen werden. Beim Erkalten erlangt sie eine krystallinische Textur und wird durchscheinend. An der Lichtflamme entzündet sie sich und brennt unter Bildung von Phosphorsäure und Entwickelung von Chlor. Die meisten brennbaren Körper verbinden sich mit dem Chlor derselben und scheiden den Phosphor ab. Mit Wasser verbindet sie sich mit solcher Heftigkeit, dass, wenn sie in Pulverform oder als grösseres Stückchen in Wasser gebracht wird, ein grosser Theil der Verbindung durch die Hitze verflüchtigt wird, welche durch die Auflösung eines andern Theiles entsteht. Giesst man dagegen, umgekehrt, eine grössere Menge Wasser

auf Pulver von diesem Körper, so wird es, ohne dass dieser verfliegt, aufgenommen, wobei aber dieser, nach Dulong, eine Art von Veränderung erleidet, ehe er vom Wasser aufgenommen wird, und in Form von ölartigen Tropfen auf die Oberfläche steigt, welche dann niedersinken und ohne Rückstand aufgelöst werden. Durch die Auflösung in Wasser wird er vollkommen zersetzt, der Phosphor oxydirt sich auf Kosten des letzteren zu Phosphorsäure, und der Wasserstoff, welcher dabei vom Sauerstoffe geschieden wird, ist gerade hinreichend, um das Chlor in Chlorwasserstoffsäure zu verwandeln. Hieraus folgt, dass er auf 100 Th. Phosphor 564,13 Th. Chlor enthalten, oder in 100 Theilen aus 15,04 Phosphor und 84,96 Theilen Chlor bestehen muss, was auf 1 Vol. gasförmigen Phosphor 5 Vol. Chlor ausmacht. Er wird mit PCl^5 bezeichnet. Da dieser Körper in Gasform die Eigenschaft hat, ein hineingebrachtes, scharf getrocknetes Lackmuspapier zu röthen, so hat man ihn als eine eigene Säure betrachtet; aber wahrscheinlich werden die Säuren auf Kosten des Lackmuspapiers gebildet, dessen Farbe sie dann röthen.

b) **Phosphorsuperchlorür.** Man erhält es am leichtesten auf folgende Art: In eine kleine tubulirte Retorte d, Fig. 15. Taf. II. bringt man wohl abgetrocknete Stücke von Phosphor. In den Tubus der Retorte ist, vermittelst eines Korks, die gekrümmte Röhre e luftdicht eingepasst, welche durch ein Kautschuckgelenk an das mit Chlorcalcium gefüllte Rohr c angebunden ist. In dem Chlorentwickelungs-Apparat Fig. 14., von welchem man die Leitungsröhre abgenommen hat, entwickelt man nun Chlorgas, und verbindet denselben, nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben zu sein scheint, mit dem Chlorcalciumrohr, in welchem das Chlorgas, bevor es mit dem Phosphor in Berührung kommt, ausgetrocknet wird. Der Hals der kleinen Retorte d geht luftdicht in die kleine Vorlage f, welche zur Aufnahme des gebildeten Phosphorsuperchlorürs dient, und mit einer gebognen Röhre zur Ableitung des überschüssigen Chlorgases versehen ist. Sobald man sieht, dass der ganze Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man die Retorte d gelinde vermittelst einer Weingeistlampe, wobei der Phosphor mit grünlicher Flamme zu Superchlorür verbrennt, welches als eine farblose Flüssigkeit in die abzukühlende Vor-

lage f überdestillirt. Sorgt man dafür, dass durch ein fortfahrendes Erwärmen stets eine hinreichende Menge Phosphordampf mit dem zuströmenden Chlorgas in Berührung kommt, so entsteht nur flüssiger Chlorphosphor. Ist aber ein Ueberschuss von Chlorgas vorhanden, so entsteht auch fester, was man alsdann schon an der anders beschaffnen, knisternden Flamme, womit der Phosphor verbrennt, erkennen kann. Das so erhaltene Superchlorür enthält gewöhnlich etwas ungebundenen Phosphor aufgelöst, wovon man es durch nochmalige Destillation bei gelinder Wärme befreit. Enthält es umgekehrt etwas Superchlorid, so verwandelt man dasselbe dadurch in Superchlorür, dass man die Flüssigkeit sehr gelinde mit Phosphor erwärmt.

Eine andere Darstellungsweise dieser Verbindung besteht darin, dass man Phosphordampf über erhitztes Quecksilberchlorür (Calomel) leitet. In dieser Absicht legt man in das zugeschmolzene Ende einer Glasröhre wohl abgetrocknete Stücke von Phosphor, und füllt den übrigen Theil der Röhre, in einer Länge von 6 — 8 Zoll, mit kleinen Stücken von Quecksilberchlorür. Das offne Ende der Röhre wird alsdann vor der Glasbläserlampe ausgezogen und der ausgezogene Theil etwas abwärts gebogen, den man alsdann durch einen Kork in eine zur Aufnahme des Chlorphosphors bestimmte kleine Vorlage leitet, die während der Operation abgekühlt wird. Man erhitzt nun den Theil der Röhre, in welchem das Quecksilberchlorür liegt, so stark, als es dasselbe, ohne zu sublimiren, vertragen kann; und hierauf erhitzt man auch den Phosphor, so dass er langsam verflüchtigt wird. Sobald seine Dämpfe mit dem Chlorür in Berührung kommen, wird dieses zersetzt, indem sich Chlorphosphor bildet, welcher überdestillirt, während das mit dem Chlor verbunden gewesene Quecksilber theils metallisch abgeschieden wird, theils mit Phosphor zu einem in der Röhre bleibenden, dunkelröthlichen Körper in Verbindung tritt. Auch der auf diese Art dargestellte Chlorphosphor enthält etwas Phosphor aufgelöst, und ist daher bei gelinder Wärme nochmals umzudestilliren.

Das Phosphorsuperchlorür ist ein farbloses, dünnflüssiges, an der Luft rauchendes Liquidum. Es besitzt einen eignen, heftigen Geruch. Sein spec. Gewicht ist 1,45. Es röthet nicht getrocknetes Lackmuspapier, wohl aber das feuchte. Es

kann an der Lichtflamme entzündet werden und brennt mit der Flamme des Phosphors. In Wasser sinkt es wie ein Oel zu Boden, und löst sich dann allmählig, durch Zersetzung des Wassers, als Chlorwasserstoffsäure und phosphorige Säure auf. Dabei sieht man auf jedem Tropfen sich eine Luftblase bilden, welche bisweilen so zunimmt, dass der Tropfen auf die Oberfläche des Wassers steigt. Da in diesem Falle die Bestandtheile des Chlorphosphors gerade phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure bilden, so kann kein Gas entwickelt werden, und deshalb sind diese Luftblasen auffallend. Sie bestehen aus, durch Chlorphosphor umschlossenem Chlorwasserstoffsäuregas, und verschwinden ohne Rückstand, und noch ehe sie die Oberfläche der Flüssigkeit erreichen, sobald diese Umhüllung sich öffnet und das Gas in unmittelbare Berührung mit dem Wasser kommt. Dieser Chlorphosphor besteht aus 100 Theilen Phosphor und 338,49 Theilen Chlor, oder in Procent aus 22,8 Theilen Phosphor und 77,2 Theilen Chlor. Sein Zeichen ist PCl^3.

c) Phosphorchlorür wird erhalten, wenn in dem vorhergehenden so viel Phosphor aufgelöst wird, als er aufzunehmen vermag. Wie viel diess beträgt, ist noch nicht ausgemittelt. Den äusseren Verhältnissen nach gleicht er den vorigen. Lässt man ihn von Papier einsaugen, so entzündet sich dieses nach einigen Augenblicken von selbst. Er wird von Wasser in Chlorwasserstoffsäure, phosphorige Säure und Phosphor zersetzt, der indessen hartnäckig die letzten Antheile Chlor behält. Der Phosphor, welcher dabei zurückbleibt, ist völlig farblos und in geschmolzenem Zustande wasserklar.

Serullas und Rose haben Verbindungen zwischen Chlor, Schwefel und Phosphor entdeckt. Legt man, nach Serullas, in eine kleine Glaskugel (z. B. wie Taf. II. Fig. 13.) Phosphorsuperchlorid, und entwickelt in der Flasche Schwefelwasserstoffgas, indem man darin Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, so wird das Superchlorid von dem darüber strömenden Gas in der Art zersetzt, dass sich der Wasserstoff des letzteren mit Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, die als Gas weggeht, und der Schwefel in Verbindung mit der Masse in der Kugel bleibt. Wenn das weggehende Schwefelwasserstoffgas nicht mehr nach Chlorwasserstoffsäure riecht oder nicht mehr an der Luft raucht, so ist

die Zersetzung beendigt. Die in der Kugel bleibende Verbindung wird alsdann destillirt. Die ersten, übergehenden Tropfen sind etwas unklar, die später kommende Flüssigkeit aber ist farblos und wasserklar. Sie raucht ein wenig an der Luft, und besitzt einen eignen, durchdringend aromatischen Geruch, vermischt etwas mit dem von Schwefelwasserstoff. Sie ist schwerer als Wasser. Ihr Kochpunkt ist + 125°. Mit Wasser vermischt, zersetzt sie sich allmählig, wobei das Wasser durch abgesetzten Schwefel milchig wird. Von kaustischem Alkali wird sie aufgelöst, unter Bildung einer Chlorverbindung, eines phosphorsauren Salzes und einer Schwefelbasis. In 100 Theilen besteht diese Verbindung aus 62,60 Chlor, 18,95 Schwefel und 18,45 Phosphor, was 1 Atom Schwefel, 1 Atom Phosphor und 3 Atome Chlor ausmacht, die man sich so zusammengepaart denken kann, dass 1 Atom Chlorschwefel verbunden ist mit 1 Atom Phosphorchlorür, worin 1 Atom Phosphor mit 2 Atomen Chlor verbunden ist; wie die Formel $SCl + PCl^2$ zeigt.

Behandelt man, nach Rose, auf gleiche Weise Chlorschwefel mit Phosphorwasserstoffgas, so lange als noch Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt wird, so erhält man eine syrupdicke Flüssigkeit von gelber Farbe. Von Wasser wird sie, unter Entwickelung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff und Absetzung von Schwefel, zersetzt. Sie besteht aus 26,91 Chlor, 61,16 Schwefel und 11,93 Phosphor, entsprechend 1 Atom Phosphor, 5 Atomen Schwefel und 2 Atomen Chlor, die man sich zusammengepaart denken kann zu einer Verbindung von 2 Atomen Chlorschwefel mit 1 Atom Schwefelphosphor, der aus 1 Atom Phosphor und 3 Atomen Schwefel besteht, nach der Formel $PS^3 + {}_2SCl$.

Chlor mit Wasser. Chlor mit Krystallwasser, krystallisirtes Chlor. Wird Chlorgas in eine kleine Quantität Wasser von 0° Temperatur geleitet, so setzen sich aus diesem Wasser Krystallschuppen ab, und man kann es endlich ganz und gar in Krystalle verwandeln. Man kannte lange diese Krystalle, ohne bestimmt ihre Natur zu kennen; Davy zeigte, dass sie Wasser enthalten, und Faraday hat uns sowohl ihre Eigenschaften, als ihre Zusammensetzung näher kennen gelehrt. Er glaubt bemerkt zu haben, dass sie leichter im Dunkeln, als im Licht gebildet werden. Sie

sind von blasser hellgelber Farbe, von grösserem spec. Gewicht als 1,2, verdunsten leicht an der Luft und sublimiren sich in verschlossenen Gefässen, in einer Atmosphäre von Chlorgas, wie Campher, von einer Stelle zu der andern, wenn nämlich die Temperatur, ohne im mindesten über diejenige zu gehen, wobei sie gebildet werden, auf irgend einer Stelle des Gefässes niedriger wird, als auf der, wo die Krystalle liegen. Sie bilden bei dieser Sublimation Nadeln, welche bisweilen einen halben Zoll lang in das Gefäss reichen. Ihre Form scheint ein längliches Octaëder mit rhombischer Basis zu sein. In einer Temperatur über + 4° werden sie in Chlorgas und Wasser zersetzt. Faraday fand, dass auf 1 Volumen Chlorgas dabei eine Menge Wasser erhalten werde, die 20 Volumen Wassergas entspricht, oder dem Gewichte nach auf 100 Th. 27,7 bis 28 Th. Chlor und 72,3 bis 72 Th. Wasser. Diese Krystalle bieten eines der wenigen Beispiele einer chemischen Verbindung nicht oxydirter, einfacher Körper mit Wasser dar.

Einige Versuche, welche Faraday mit diesem Körper anstellte, gaben Veranlassung zur Entdeckung der Condensirung der Gase durch den Druck, welchen sie selbst ausüben. Eine Glasröhre wurde an dem einen Ende zugeschmolzen und in der Mitte in einem stumpfen Winkel gebogen. Hierauf wurden die Krystalle von Chlor hineingelegt und das offene Ende zugeschmolzen. Alsdann wurde das Ende der Röhre, in welchem die Krystalle lagen, in Wasser von + 15° gesenkt, wobei keine Veränderung bemerkt wurde. Dann wurde es in Wasser von + 32° à 33° gesenkt. Nun trennte sich das Chlor vom Wasser, und sank als ein dunkelgelber, ölartiger Körper zu Boden. Die darüber stehende Flüssigkeit schien ein gesättigtes Chlorwasser zu sein. Wurde die Röhre noch länger in dem Wasser gehalten, dessen Wärme noch etwas vermehrt, während das freie Ende abgekühlt wurde, so destillirte das Chlor über und sammelte sich in dem kalten Ende an. Das Gemenge von Chlor und Wasser wurde bei + 33° umgeschüttelt, ohne dass sie sich wieder verbanden, und in Ruhe gelassen, sank das Chlor zu Boden; als aber die Temperatur allmählig bis + 21° abnahm, so verbanden sie sich wieder und krystallisirten.

Chlorwasser, Bleichwasser. Chlor wird langsam

vom Wasser absorbirt, welches davon mehr als zweimal sein Volumen aufnimmt. Diese Auflösung ist blassgelb und hat in hohem Grade den Geruch des Chlorgases. Um das Wasser vollkommen mit Chlorgas gesättigt zu bekommen, ist es nothwendig, dass das eingeleitete Gas von atmosphärischer Luft und andern Gasen recht frei sei, aus Gründen, die später, bei Verbindung des Wassers mit Gasen im Allgemeinen, erörtert werden sollen. Diese Verbindung von Chlor mit Wasser ist indess nicht eine einfache Auflösung. Ein Theil Chlor zersetzt Wasser und giebt Chlorwasserstoffsäure mit seinem Wasserstoffe, während der Sauerstoff entweder mit einer andern Portion Chlor chlorige Säure, oder mit einer Portion Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet. Welches von diesen beiden gebildet wird, ist schwer mit Sicherheit auszumachen. Diese Zersetzung geht indessen nicht weit, und es werden nur ganz kleine Quantitäten von diesen Körpern gebildet; aber durch ihre Entstehung erlangt die Flüssigkeit die Eigenschaft, Sauerstoffgas zu entwickeln, wenn sie von den Sonnenstrahlen getroffen wird, was so lange dauert, bis sich alles Chlor in Chlorwasserstoffsäure verwandelt hat, so dass auf jeden Antheil der Sauerstoff haltenden Verbindung, welche durch das Sonnenlicht zersetzt wird, durch die Einwirkung des Chlors ein neuer Antheil gebildet wird, so lange noch das Wasser Chlor enthält. Wird diese Flüssigkeit, statt von dem Sonnenlichte getroffen zu werden, in Berührung mit einem durch eine Pflanzenfarbe gefärbten Körper gebracht, taucht man z. B. ein Lackmuspapier hinein, so wird die Pflanzenfarbe (Lackmus) zerstört, der hineingetauchte Körper wird farblos oder, wie wir es nennen, er wird gebleicht. Diese Wirkung beruht darauf, dass die Sauerstoff-Verbindung, welche durch Einwirkung des Chlors auf Wasser gebildet wird, die Farbe durch Oxydirung ihrer Bestandtheile zerstört, welche nun mit dem Sauerstoff ungefärbte Verbindungen bilden. Diese Eigenschaft des Chlorwassers wurde von Berthollet entdeckt, der dann den Gebrauch davon zum Bleichen im Grossen von Leinen und Baumwolle einführte. Beim Bleichen mit Chlorwasser, das wegen dieser Eigenschaft auch Bleichwasser genannt wird, hält die bleichende Wirkung so lange an, als die Flüssigkeit noch Chlor enthält; aber die Chlorwasserstoffsäure, welche dadurch

in der Flüssigkeit gebildet wird, kann dem Zeuche leicht schaden, wenn sie nicht wohl ausgewaschen wird. Jetzt wendet man deshalb meist eine Auflösung von chlorigsaurem Kalke in Wasser an, und bei der Beschreibung dieses Salzes werde ich von der sogenannten chemischen Bleiche ausführlicher sprechen. Eine ähnliche zerstörende Wirkung, welche das Chlor in Verbindung mit Wasser auf Farben organischen Ursprunges ausübt, äussert es auch auf riechende Ausdünstung von kranken oder todten Thieren und Pflanzen, so wie auf Ansteckungsstoffe, sowohl solche, welche durch die Luft mitgetheilt werden (*Miasmata*), als auch solche, welche nur durch unmittelbare Berührung anstecken (*Contagia*). Man bedient sich deshalb des Chlorwassers, um Leinen und Geräthschaften, die auf Ansteckungsstoffe verdächtig sind, zu waschen, und verbreitet Chlorgas in die Luft von Krankenzimmern, besonders während ansteckender Krankheiten. Das Chlorgas zerstört dann, mit Hülfe der Feuchtigkeit der Luft, diese schädlichen Einmengungen in derselben, und es wird nun in dieser Absicht allgemein in den Krankenhäusern gebraucht. Zur Entwickelung des Gases bedient man sich eines Gemenges von 1 Th. fein gepulvertem Braunstein und 2 Th. gestossenem Kochsalz, welches man in einer Schale theelöffelweise nach und nach mit einem Gemenge von Schwefelsäure mit gleichen Theilen Wasser übergiesst. Es fängt sogleich an, Chlorgas zu entwickeln, und hält damit eine Weile an. Man kann auch das in einer Schale enthaltene Braunsteinpulver von Zeit zu Zeit mit etwas Salzsäure befeuchten. Es versteht sich, dass in Zimmern, worin Kranke liegen, die Entwickelung von Chlorgas nicht so stark sein darf, dass es dem Athmen der Kranken beschwerlich fällt.

Der erste Versuch, durch eine ähnliche Räucherung stinkende animalische Effluvien zu zerstören, wurde von Guyton de Morveau 1769 gemacht, um den unerträglichen Leichengeruch in einer Kirche zu Dijon wegzuschaffen, als man im Frühjahre die Leichen hinausbrachte, welche während des Winters nicht begraben werden konnten und daher in die gemauerten Gräber der Kirche gesetzt worden waren. Guyton de Morveau wandte aber salzsaures Gas (Chlorwasserstoff) an, das zwar weniger kräftig ist, aber

doch die gewünschte Wirkung that. Nachher wäre diese Anwendung beinahe in Vergessenheit gerathen, als ein englischer Arzt, Namens Smith, durch Räucherungen mit Dämpfen von Salpetersäure, von Neuem die Aufmerksamkeit auf den Nutzen solcher sauren Räucherungen in Krankenhäusern bei ansteckenden Epidemien erregte. Späterhin fand man das Chlorgas von allen am wirksamsten, und nun kann man den Gebrauch des Chlorgases in solchen Fällen zu den vollkommen erprobten Mitteln rechnen.

6. Brom.

Das Brom ist 1826 von Balard entdeckt worden. Der Name ist von βρωμος, Gestank, abgeleitet, in Beziehung auf den starken und unangenehmen Geruch dieses Körpers. Balard fand ihn zuerst in sehr geringer Menge in der Mutterlauge, die bei den Salinen zu Montpellier nach der Krystallisation des Kochsalzes übrig bleibt. In dem Meerwasser ist er als Brommagnesium enthalten. Kurze Zeit nachher fand man ihn in bedeutender Menge im Wasser des todten Meeres und in fast allen Salzquellen des Continents, namentlich Deutschlands; so besonders in der zu Theodorshalle bei Kreuznach, worin er in hinreichender Menge enthalten ist, um ihn vortheilhaft daraus gewinnen zu können. In 150 Pfund Mutterlauge von dieser Saline sind ungefähr 66 Gramm Brom. Man kann annehmen, dass in seinem natürlichen Zustande das Kochsalz meistens von kleinen Mengen Bromnatrium und Brommagnesium begleitet ist.

Zur Ausziehung des Broms wendet Balard folgendes Verfahren an: Durch die bromhaltige Salzlauge, also z. B. die Mutterlauge von Salinen, wird ein Strom von Chlorgas geleitet, alsdann auf die Flüssigkeit eine gewisse Menge Aether gegossen und damit stark geschüttelt. Nachdem sich in der Ruhe der Aether wieder abgeschieden hat, erscheint er schön hyacinthroth gefärbt. Das Chlor hat nämlich das Brommagnesium unter Abscheidung des Broms zersetzt, welches letztere von dem zugemischten Aether dem Wasser entzogen wird. Um nun das Brom aus dem Aether abzuscheiden, schüttelt man ihn mit einer Auflösung von kaustischem Kali, womit sich das Brom verbindet, während der

Aether farblos wird, und von Neuem zu demselben Endzweck anwendbar ist. Diese Operationen wiederholt man mit mehreren neuen Antheilen von Mutterlauge, bis das Kali vollkommen gesättigt ist. Die Auflösung enthält ein Gemenge von bromsaurem Kali mit Bromkalium. Man verdampft sie zur Trockne und vermischt die Salzmasse mit gepulvertem Mangansuperoxyd, schüttet das Gemenge in eine kleine Retorte, und übergiesst es darin mit Schwefelsäure, die mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt ist. Die Retorte, deren Hals bis auf den Boden einer kleinen, mit kaltem Wasser gefüllten Vorlage taucht, wird nun erwärmt. Das sich abscheidende Brom verflüchtigt sich in rothen Dämpfen, die sich in dem Wasser zu schwarzbraunen, schweren Tropfen verdichten. Bei diesem Verfahren nimmt das Kali auch eine kleine Menge Chlor auf, welches zugleich mit dem Brom vom Aether aus der Mutterlauge aufgelöst wurde, und sich dann, bei der Destillation der Kalisalze mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, mit dem Brom entbindet. Aber das hierbei entstehende Chlorbrom bleibt im Wasser aufgelöst, worin sich das Brom allein verdichtet. Letzteres destillirt man noch einmal über Chlorcalium, um es von einem möglichen Wassergehalte zu befreien. Selten ist indessen diese letztere Operation nöthig; denn gewöhnlich pflegt man das Brom unter Wasser aufzubewahren, zur Vermeidung des grossen Verlustes, den es, ohne diese Vorsicht, beim jedesmaligen Oeffnen der Flasche durch Verflüchtigung erleidet.

Nach Desfosses soll man die Mutterlauge von Salinen mit gelöschtem Kalk (Kalkhydrat) digeriren, bis alle Talkerde gefällt ist, weil, ohne diese Vorsicht, die Flüssigkeit nicht ohne einen bedeutenden Verlust an Brom, welches als Bromwasserstoffsäure entweichen würde, und unter Fällung von Talkerde, abgedampft werden kann. Den gebildeten Niederschlag filtrirt man ab, dampft die Flüssigkeit zu einem geringeren Volumen ein, vermischt sie mit Mangansuperoxyd und ein wenig Chlorwasserstoffsäure, und destillirt sie, indem man die Operation unterbricht, so wie die Flüssigkeit zu kochen anfängt, wo keine rothen Dämpfe mehr kommen und das Brom übergegangen ist.

Um aus der Flüssigkeit, unter welcher bei diesen Operationen das überdestillirte Brom liegt, und welche eine ge-

wisse Menge Brom, mit Chlor verbunden, enthält, ersteres abzuscheiden, sättigt man sie mit Baryterdehydrat, verdampft zur Trockne, und erhitzt die Salzmasse bis zum Glühen, um die gebildete bromsaure Baryterde zu zerstören. Indem man alsdann das gepulverte Salz mit sehr concentrirtem Alkohol behandelt, löst dieser das Brombarium auf, und lässt das Chlorbarium ungelöst zurück. Das Bromür destillirt man alsdann mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

Sättigt man, nach Serullas, Brom zuerst mit Chlor und schüttelt dann die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Aether, so zieht dieser das Chlorbrom vollständig aus dem Wasser aus. Man lässt letzteres davon ab, und schüttelt den Aether mit erneuerten kleinen Antheilen Wasser nacheinander. Das Chlor verwandelt sich dann allmählig allein in Salzsäure, die vom Wasser aufgelöst wird, ohne dass Brom mitfolgt. Sobald aber alles Chlor entfernt ist, fängt das Wasser auch Bromwasserstoffsäure aufzulösen an. Man entdeckt diess, wenn das mit dem Aether geschüttelte Wasser beim Vermischen mit etwas Chlorwasser gelb wird. Das Brom zieht man alsdann mittelst Kali's aus dem Aether aus. — Eine andere, vielleicht genauere Methode ist folgende: Man sättigt die Auflösung des chlorhaltigen Broms in Wasser vollständig mit Chlorgas. Sollte sich das chlorhaltige Brom in einer salzhaltigen Flüssigkeit befinden, so destillirt man es mit gehöriger Vorsicht in eine Wasser enthaltende Vorlage ab, sättigt dann das Destillat zuerst mit Chlorgas und setzt nun so viel kaustisches Kali hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Dabei bildet sich Chlorkalium, nebst chlorsaurem und bromsaurem Kali. Die Lösung wird nun mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, wodurch Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd niedergeschlagen werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser macerirt, wodurch sich in der Flüssigkeit bromsaure Baryterde bildet, ohne dass Chlorsilber zersetzt wird. Nach Abdampfung des Barytwassers, welches im Ueberschuss angewendet werden musste, erhält man krystallisirte bromsaure Baryterde, die, zur sicheren Befreiung von jeder Spur von Chlorbarium, mit ein wenig Weingeist von 0,84 gewaschen werden kann, worauf man sie durch Glü-

hen in Brombarium verwandelt, welches man durch Schwefelsäure und Braunstein zersetzt.

Das Brom ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur flüssig; sein specifisches Gewicht ist 2,966. In Masse hat es eine dunkel braunrothe, fast schwarze Farbe; in dünnen Schichten ist es hyacinthroth. Es hat einen sehr starken, dem des Chlors ähnlichen Geruch und einen scharfen, zusammenschrumpfenden Geschmack. Bei einer Temperatur von — 22° bis — 25° erstarrt es zu einer harten, spröden, leicht pulverisirbaren Masse, von krystallinisch blättrigem Bruch und fast metallinisch-glänzender, bleigrauer Farbe. Selbst bei — 12° bleibt es lange fest. Sein Kochpunkt ist + 47°. Sein Gas, in welches es sich dabei verwandelt, ist roth, wie das der salpetrigen Säure, und von 5,3933 spec. Gewicht. Das Brom verdampft sehr leicht; ein einziger Tropfen, in einen grossen Ballon fallen gelassen, erfüllt ihn mit rothem Dampf. Seine Tension ist noch nicht bestimmt. Die Elektricität leitet es nicht; seine wässrige Auflösung leitet sie aber gut. Der elektrische Strom der Säule zersetzt das Wasser dieser Auflösung, ohne weder Bromsäure, noch Bromwasserstoffsäure zu bilden. Das Bromgas verlöscht die Flamme einer Wachskerze; im Augenblick des Verlöschens wird sie grün.

Das Brom ist nur in geringer Menge in Wasser löslich, und Wärme vermehrt nicht seine Löslichkeit. Die Auflösung hat eine orangerothe Farbe und ist auf der Oberfläche stets mit rothem Dampf bedeckt. Alkohol löst etwas mehr Brom auf, als das Wasser; noch mehr ist es in Aether löslich. Die Lösung hat eine hyacinthrothe Farbe; sie entfärbt sich allmählig und enthält alsdann Bromwasserstoffsäure.

Das Brom bleicht und entfärbt, gleich dem Chlor, gefärbte vegetabilische Substanzen. Holz, Kork, Harze, flüchtige Oele, überhaupt organische Materien, werden davon angegriffen; es wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff sich auf die organische Substanz wirft, während der Wasserstoff mit dem Brom Bromwasserstoffsäure bildet. Das Brom verbindet sich mit Stärke und färbt dieselbe gelb. Die Haut wird davon angegriffen und gelb gefärbt, welche Farbe erst wieder bei Erneuerung der Epidermis verschwindet. Innerlich genommen, bringt es tödtliche Wirkungen hervor.

Das Atom des Broms wiegt 489,153, und wird mit Br

bezeichnet. Mit anderen Körpern verbindet es sich vorzugsweise zu Doppelatomen. Br wiegt 978,306.

Das Brom verbindet sich mit *Sauerstoff* und bildet damit die Bromsäure, die einzige Oxydationsstufe, die bis jetzt bekannt ist, und wovon das Nähere bei den Sauerstoffsäuren. Die Vereinigung geht nur im Entstehungs-Augenblick vor sich.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich dasselbe ebenfalls im Entstehungs-Zustande, und bildet damit eine gasförmige, sehr starke Säure, die Bromwasserstoffsäure, deren Beschreibung bei den Wasserstoffsäuren folgt.

Eine Verbindung von Brom mit *Stickstoff* konnte bis jetzt noch nicht hervorgebracht werden, so wahrscheinlich die Existenz derselben vorauszusehen ist.

Bromschwefel. Eine Verbindung von Brom mit Schwefel entsteht, wenn man letzteren, als Pulver, mit ersterem in Berührung bringt. Der Bromschwefel ist eine ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit von dunkelbrauner Farbe. Sein Geruch erinnert an den des Chlorschwefels. Kaltes Wasser wirkt nur wenig darauf; aber bei + 10° ist die Einwirkung stark genug, um eine kleine Explosion zu verursachen, wobei Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure entstehen.

Bromphosphor. Mit Phosphor verbindet sich das Brom unter Wärme- und Licht-Entwickelung. Es giebt zwei solcher Verbindungen:

1) Das Phosphorsuperbromid; es entsteht, wenn das Brom im Ueberschuss zugegen ist. Es ist fest, gelb und schmelzbar zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erstarren in Rhomboëdern krystallisirt. Stärker erhitzt, kocht es und sublimirt sich in verworrenen Nadeln. An der Luft raucht es. In Wasser löst es sich mit Wärme-Entwickelung auf, unter Bildung von Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure. Es besteht aus 5 Volumen Brom und 1 Volumen Phosphor = PBr^5.

2) Phosphorsuperbromür entsteht, wenn man das vorhergehende mit 0,3 seines Gewichtes Phosphor destillirt. Es bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die selbst bei — 15° nicht erstarrt. Es ist sehr flüchtig und an der Luft rauchend. Von Wasser wird es unter Wärme-Entwickelung in phosphorige

Säure und Bromwasserstoffsäure verwandelt. Es besteht also aus 3 Volumen Brom und 1 Volumen Phosphor = PBr^3. Es kann übrigens noch mehr Phosphor auflösen, ohne seinen flüssigen Zustand zu verlieren.

Chlorbrom. Chlor und Brom vereinigen sich leicht mit einander; das Chlor wird dabei aus seinem gasförmigen Zustand condensirt. Das Chlorbrom ist eine röthlich gelbe Flüssigkeit, heller als das Brom für sich, von lebhaftem, durchdringenden, die Augen zum Thränen reizenden Geruch und von höchst unangenehmen Geschmack. Es ist sehr flüchtig; sein Gas ist dunkel, wie das Chloroxyd, und nicht röthlich. In Wasser ist das Chlorbrom leicht löslich; die Auflösung ist dunkelgelb, besitzt den Geruch und Geschmack des Chlorbroms und entfärbt sehr schnell das Lackmuspapier. Mit Salzbasen vereinigt es sich und bildet dabei ein bromsaures Salz, ein Bromür und ein Chlorür von der Base.

Brom und Wasser. Wie das Chlor, verbindet sich auch das Brom mit Wasser zu einem krystallisirenden Körper. Nach Löwig bildet sich die Verbindung, wenn Brom mit wenig Wasser einer Temperatur von 0° ausgesetzt wird. Die Krystalle haben eine schöne rothe Farbe und sind reguläre Octaëder. Unter $+ 15^o$ erhalten sie sich unverändert; darüber zersetzen sie sich in Brom und Wasser. Löwig fand sie zusammengesetzt aus 28 Theilen Brom und 72 Theilen Wasser.

Das Brom hat so grosse Analogie mit dem Chlor, dass fast Alles, was man von letzterem weiss, auch auf ersteres angewendet werden kann. Seine Verwandtschaften sind indessen viel schwächer, als die des Chlors, von dem es aus fast allen seinen Verbindungen ausgetrieben wird. Von der anderen Seite aber ist in dieser Hinsicht das Brom bei weitem stärker, als das Jod, welches den Gegenstand des folgenden Capitels ausmacht.

Das Brom hat bis jetzt weder in den Künsten noch in der Heilkunde eine Anwendung gefunden.

7. Jod.

Das Jod wurde im Jahre 1811 von Courtois, einem Sodafabrikanten in Paris, entdeckt. Er fand es in der Mut-

terlauge von der Sodabereitung aus der Art roher Soda, welche durch Einäscherung verschiedener Tangarten erhalten wird, und im Handel unter dem Namen Kelp oder Varec bekannt ist. Seine chemische Natur wurde zuerst von Humphry Davy und dann viel vollständiger von Gay-Lussac dargethan. Lange hatte man diesen Körper nur in der organischen Natur, nämlich als Bestandtheil verschiedener Seepflanzen, gefunden, besonders in mehreren Species von Fucus und Ulva, so wie in dem Badeschwamme (*Spongia officin.*), in welchem er, wenigstens zum Theil, als Jodnatrium enthalten ist, und in dessen Asche man ihn bloss mit Natrium vereinigt findet*). Es war natürlich zu vermuthen, es zögen diese Pflanzen diese Materie aus dem Seewasser aus; man hat es auch nach einigem misslungenen Suchen, nicht nur im Meerwasser gefunden, sondern auch im Kochsalze, aber beinahe überall, wo es vorkommt, nur in sehr geringer Menge. Im Mineralreich hat man es, mit Silber verbunden, bei Albarradon, unweit Zacatecas in Mexico, und mit Zink verbunden in Schlesien gefunden. Das letztere Vorkommen bedarf aber weiterer Bestätigung.

Das Jod wird auf folgende Weise dargestellt: Nachdem man die löslichen Theile im Kelp ausgelaugt hat, verdunstet man die Flüssigkeit zur Krystallisation, und erhält, in aufeinander folgenden Abdampfungen und Krystallisationen, zuerst fremde Salze und dann kohlensaures Natron; es bleibt zuletzt eine Mutterlauge übrig, welche keine Krystalle mehr liefert. Diese enthält nun Jodnatrium, verunreinigt durch Chlornatrium Schwefelnatrium, kohlensaures Natron, so wie schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Kali. Man vermischt diese Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss und bringt das Gemisch in einem Destillationsapparat zum Kochen. Aus jenen Salzen wird hierbei Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure entwickelt; letztere aber zersetzt sich im Augenblick ihrer Entstehung

*) In dem weniger salzigen Wasser der Ostsee ist der Gehalt an Jod in der Asche dieser Pflanzen weit geringer, so dass man dessen Vorhandensein lange bezweifelt hat. Ich habe indess Gelegenheit gehabt, mich von dessen Gegenwart zu überzeugen bei Untersuchung der Asche von Tangarten von den Stränden von Blekinge.

mit Schwefelsäure auf die Weise, dass sich Wasser und schweflige Säure bilden und das Jod frei wird, welches als ein schön violettes Gas den Apparat anfüllt, und sich in dem kälteren Halse der Retorte und der angelegten Vorlage zu stahlgrauen, metallischglänzenden Krystallblättchen verdichtet. Wenn die Entwickelung von Joddampf aus der siedenden Flüssigkeit aufgehört hat, nimmt man das Jod aus dem Apparat heraus, spült es einige Male mit kaltem Wasser ab, presst es stark zwischen Löschpapier aus, und sublimirt es hierauf noch einmal in einem kleineren verschlossenen Gefässe. — Bei der Gewinnung des Jods hat man auch vorgeschlagen, die mit Schwefelsäure vermischte Soda-Mutterlauge, bevor man sie der Destillation unterwirft, vorher in einem offnen Gefässe eine Zeit lang zu kochen, bis der grösste Theil der Chlorwasserstoffsäure entwichen ist, und sie alsdann mit einem Zusatz von gepulvertem Mangansuperoxyd (Braunstein) zu destilliren. Die Abscheidung des Jods wird durch die Gegenwart des Superoxyds allerdings erleichtert, indem der Sauerstoff des letzteren das Natrium des Jodnatriums zu Natron oxydirt und so das Jod frei macht. Allein auf diese Weise erleidet man jedenfalls einen Verlust an Jod; einmal durch das vorhergehende Kochen der mit Säure versetzten Lauge in einem offnen Gefässe, wobei sich schon viel Jod verflüchtigen kann, und zweitens durch die Entstehung von Chlor aus noch unzersetzt gebliebnen Chlorüren der Lauge. Das Chlor verwandelt nämlich eine gewisse Menge Jod in Chlorjod, welches im Wasser aufgelöst bleibt und verloren geht.

Auch kann man aus der Mutterlauge Jod auf weniger umständliche Art erhalten, wenn man sie mit Salpetersäure vermischt, wodurch das Jod in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers niederfällt; man verliert aber dabei viel durch seine Löslichkeit in der Flüssigkeit und durch das Verdampfen beim Trocknen.

Serullas hat zur Fällung des Jods, aus der Mutterlauge von Soda, das schwefelsaure Kupferoxyd anzuwenden empfohlen. Da es aber von diesem Salz nicht vollständig niedergeschlagen wird, so soll man zugleich Eisenfeilspäne zusetzen, welche die vollständige Fällung bewirken, indem man nachher das gefällte Jodkupfer durch Schlämmen von den

den Feilspänen trennt. Diese Operation wird auf die Weise sehr vereinfacht, dass man 1 Th. schwefelsaures Kupferoxyd und $2\frac{1}{4}$ Th. schwefelsaures Eisenoxydul zusammen in Wasser löst, und von dieser Lösung so viel in die Mutterlauge giesst, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Der fast ganz weisse Niederschlag besteht aus Jodkupfer; mit diesem zugleich sind hierbei schwefelsaures Natron und schwefelsaures Eisenoxyd entstanden, die aufgelöst bleiben. Die vollständige Fällung des Jods beruht hierbei auf der Umwandlung des schwefelsauren Eisenoxyduls in schwefelsaures Eisenoxyd; ohne diesen Umstand würde das Jod nur unvollständig ausgefällt werden, weil das Kupfer des zersetzten schwefelsauren Kupferoxyds sich nur mit halb so viel Jod, als seine Schwefelsäure und sein Sauerstoff vom Jodnatrium abscheiden, verbinden kann. Das Jodkupfer wird alsdann sorgfältig getrocknet, mit seinem gleichen Gewicht trocknen Mangansuperoxyds gemengt, und bei starkem Feuer aus einer Retorte destillirt. Anfangs geht ein wenig Wasser über, später folgt das Jod, welches man in einer trocknen Vorlage aufsammelt. Die Ursache der Entwickelung des Jods beruht darauf, dass sich das Kupfer auf Kosten des Mangansuperoxyds oxydirt, so dass also ein Gemenge der beiden Oxyde in der Retorte zurückbleibt. Diese Gewinnungs-Methode des Jods verdient besonders in dem Falle den Vorzug, wenn eine Mutterlauge nur sehr wenig davon enthält.

Das Jod hat eine ausgezeichnete Neigung, Krystallgestalt anzunehmen, und kann sowohl auf trocknem als nassem Wege krystallisirt erhalten werden. Seine Krystalle scheinen längliche Octaëder mit rhombischer Basis zu sein. Es werden dabei gewöhnlich die stumpfen Winkel des Rhomboëders durch eine neue Fläche abgestumpft, welche so breit wird, dass die Krystalle platten, schiefen, vierseitigen Tafeln gleichen. Sie haben dieselbe dunkelgraue Farbe und denselben Glanz wie Mangansuperoxyd. So wie das Jod gewöhnlich im Handel vorkommt, stellt es kleine Krystallschuppen dar, an denen man keine regelmässige Gestalt bemerken kann. In feuchtem Zustande verdampft es ganz bedeutend an der Luft und verbreitet dabei einen dem Chlor sehr ähnlichen Geruch, welcher aber doch so viel Eigenthümliches hat, dass man beide auch an dem Geruche unterscheiden kann. Auf die

Zunge gelegt, erregt das Jod einen scharfen, dem Geruche analogen Geschmack, welcher lange anhält. In trocknem Zustande ist das Jod viel weniger flüchtig. Es schmilzt bei + 107° und erstarrt beim Erkalten zu einer im Bruche blättrigen, fettglänzenden Masse, welche sich leicht pulvern lässt. Bei + 175° bis 180° kocht es, indem es sich in Gas verwandelt, welches durch seine schöne, tief violette Farbe ausgezeichnet ist, die auch Gay-Lussac bestimmte, diesem Körper den Namen Jod (von ἰώδης, veilchenfarben) beizulegen. Das Jodgas ist von allen bekannten Gasen das schwerste. Sein spec. Gewicht ist nach Dumas 8,716, und zufolge der Rechnung nach seinen Verbindungsproportionen 8,7011. An kalte Körper setzt es sich in Krystallen ab.

Das Jod löst sich in geringer Menge in reinem Wasser auf, welches davon einen schwachen Geruch und eine röthlich gelbe Farbe annimmt, aber keinen Geschmack. Es enthält kaum $\frac{1}{7000}$ seines Gewichtes davon. Enthält dagegen das Wasser ein Salz, namentlich Salmiak oder salpetersaures Ammoniak, so löst es bedeutend mehr Jod auf; aber nach Gay-Lussac's Versuchen scheint diess nicht auf einer Zersetzung der Salze zu beruhen. Das Jodwasser entwickelt weder Sauerstoff im Sonnenlichte, noch bleicht es Pflanzenfarben; aber es verliert, in's Sonnenlicht gestellt, seine Farbe und enthält dann Jodwasserstoff und Jodsäure. Das Jod verhält sich im Uebrigen meist wie Chlor, hat aber viel schwächere Affinitäten wie dieses. Sein Atom wiegt 789,750 und wird mit I bezeichnet. Wie Chlor und Brom, verbindet es sich mit anderen Körpern vorzugsweise nach Doppelatomen. I wiegt 1579,499.

Mit *Sauerstoff* verbindet sich das Jod in zwei Verhältnissen und bildet ein Jodoxyd und eine Jodsäure, welche bei den Sauerstoffsäuren beschrieben werden sollen.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich das Jod zu einer gasförmigen Säure, der Jodwasserstoffsäure, welche aus gleichen Maasstheilen Wasserstoffgas und Jodgas besteht, und deren Beschreibung unter den Wasserstoffsäuren folgt.

Jodstickstoff. Das Jod kann sich mit Stickstoff vereinigen; diese Verbindung wird auf folgende Weise dargestellt: Man übergiesst Jod mit kaustischem Ammoniak und lässt sie ¼ Stunde mit einander in Berührung. Das Ammoniak wird

dann vom Jod auf gleiche Weise wie vom Chlor zersetzt. Ein Theil Jod verbindet sich mit Wasserstoff zu Jodwasserstoffsäure, welche sich mit Ammoniak sättigt und Jodammonium giebt; ein anderer Theil Jod verbindet sich mit dem Stickstoffe in dem Entwickelungs-Augenblicke, und bildet ein in Wasser unlösliches, schwarzes Pulver, welches man auf ein Filtrum nimmt und auswäscht.

Zur Darstellung dieses Körpers hat man ausserdem noch mehrere Methoden. Nach Mitscherlich löst man Jod in Königswasser auf und schlägt die Auflösung mit überschüssigem Ammoniak nieder, wodurch man die ganze Menge des Jods in Jodstickstoff verwandelt erhält. Da dieser Körper fast noch explodirender als Chlorstickstoff ist, so thut man wohl, hierbei nur wenig Jod auf einmal, z. B. nur einen Gran, anzuwenden, und alsdann das Filtrum, auf dem der Jodstickstoff aufgesammelt ist, noch nass in mehrere Stücke zu zerreissen, bevor man ihn trocknet, wodurch eine Explosion der ganzen Masse auf einmal vermieden wird.

Nach Serullas löst man Jod bis zur völligen Sättigung in Alkohol auf, filtrirt es nöthigen Falls, fügt einen grossen Ueberschuss von Ammoniak und alsdann so lange Wasser hinzu, als noch Jodstickstoff niederfällt. Nach Serullas ist er, auf diese Weise bereitet, weniger gefährlich zu handhaben und explodirt nicht unter Wasser, selbst nicht beim Umrühren mit einem Glasstab. Wird dagegen die Auflösung des Jods in Alkohol zuerst mit Wasser gefällt und alsdann Ammoniak zugesetzt, so ist er eben so explosiv, wie ohne vorhergegangne Behandlung mit Alkohol. Die Ursache dieses verschiednen Verhaltens ist nicht bekannt.

Der Jodstickstoff zeichnet sich durch dieselbe explosive Eigenschaft, wie der Chlorstickstoff, aus; ist aber noch gefährlicher, weil er nicht allein in trocknem Zustande durch die leiseste Berührung, ja öfters sogar von selbst explodirt, sondern weil seine Explosion auch selbst unter der Flüssigkeit durch stärkere Berührung erfolgt. Im Dunkeln ist dabei ein schwaches Licht zu bemerken. Sammelt man die Produkte der Detonation auf, so findet man, dass sie aus Jod und Stickgas bestehen, und sich in Gasform zu einander verhalten wie 3 : 1, oder vollkommen analog mit der Zusammensetzung des Chlorstickstoffs. Setzt man nassen Jodstickstoff

der Einwirkung der Luft aus, so wird er nach und nach zersetzt, es entweicht Stickgas, und das Wasser enthält ein Gemenge von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure. Ebenso wird er von kochendem Wasser zersetzt, so wie von Auflösungen von Kali und Natron, ja sogar von neutralem Jodammonium. Von Schwefelwasserstoffgas wird er, unter Abscheidung von Schwefel, in Jodwasserstoffsäure und Ammoniak zersetzt.

Jodschwefel. Das Jod verbindet sich mit Schwefel, wenn beide mit einander vermengt und gelinde erhitzt werden. Nach dem Erkalten ist die Verbindung eine stahlgraue, glänzende, krystallinische Masse. Die Verbindung wird nach Henry d. ä. am besten krystallinisch, wenn man 4 Theile Jod auf 1 Theil Schwefel nimmt. Bei einer etwas höhern Temperatur, als die ist, wobei sie gebildet wird, trennen sich die Bestandtheile wieder, Jod entweicht als Gas, und Schwefel bleibt zurück.

Mit *Phosphor* verbindet sich das Jod in mehreren Verhältnissen. Die Vereinigung geht stets unter Wärme-Entwickelung vor sich, ohne dass sich jedoch die Masse entzündet, wenn der Zutritt der Luft abgehalten ist.

1 Theil Phosphor mit 6 bis 8 Theilen Jod giebt eine pomeranzengelbe Verbindung, welche bei $+100^{\circ}$ schmilzt und sich unverändert sublimirt. In Wasser löst sie sich auf, indem sie sich damit zersetzt, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure, und Abscheidung von Phosphor. Hat man weniger als 6 Theile Jod auf 1 Theil Phosphor genommen, so ist der abgeschiedene Phosphor roth und entweder Phosphoroxyd, oder in derselben Modification, welche er durch das Sonnenlicht erlangt.

1 Theil Phosphor verbindet sich mit 12 Theilen Jod zu einer dunkelgrauen, krystallinischen Masse, welche bei $+29^{\circ}$ schmilzt. Von Wasser wird sie mit Leichtigkeit zersetzt und bildet Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure, sie ist also PI^3.

1 Theil Phosphor mit 20 Theilen Jod giebt eine schwarze Masse, welche bei $+46^{\circ}$ schmilzt, und sich beim Auflösen in Wasser in Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure verwandelt. Ihre Zusammensetzung wird demnach durch PI^5 ausgedrückt. Hat man noch mehr Jod genommen, so wird

die Auflösung braun von Jod, welches von der Jodwasserstoffsäure aufgenommen wird.

Chlorjod. Leitet man einen Strom von Chlorgas in ein Gefäss, worin sich Jod befindet, so wird das Gas sogleich absorbirt. Die entstehende Verbindung ist gelb und fest, wenn sie mit Chlor gesättigt ist, aber braun und flüssig, wenn sie überschüssiges Jod enthält. Auf einer bestimmten Verbindungsstufe wird sie erhalten, wenn man 1 Th. Jod mit 4 oder mehr Th. chlorsauren Kali's vermischt und destillirt. In der Retorte entsteht ein Gemenge von jodsaurem und oxydchlorsaurem Kali, unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Bildung von Chlorjod, welches letztere sich in der Vorlage condensirt. Dieses Chlorjod ist eine gelbe oder röthliche, ölige Flüssigkeit, von eignem, stechendem Geruch, und schwach saurem, aber starkzusammenziehendem und beissendem Geschmack. Von Wasser und von Alkohol wird es mit gelber Farbe gelöst. Aus der Luft zieht es, unter Vergrösserung seines Umfangs, Feuchtigkeit an. Von Aether wird es aus der Wasser-Auflösung unverändert ausgezogen. Nach der freiwilligen Verdunstung des Aethers bleibt es wieder zurück, was zu beweisen scheint, dass es vom Wasser ohne Zersetzung aufgelöst wird. Bei Verdunstung seiner Auflösung in Wasser entweicht Chlor und die Flüssigkeit färbt sich von überschüssigem Jod braun. Es kann noch mehr Jod auflösen, welches sich aber durch Destillation wieder abscheiden lässt. Dieses flüssige Chlorjod giebt, nach Mitscherlich, wenn es mit kaustischem Ammoniak behandelt wird, chlorwasserstoffsaures Ammoniak und Jodstickstoff, ohne Entwickelung von gasförmigem Stickstoff, woraus hervorgeht, dass es aus 1 Atom Jod und 1 At. Chlor besteht, = ICl, oder in 100 Theilen aus 21,89 Chlor und 78,11 Jod. Dieser Umstand erklärt, warum es vom Wasser nicht zersetzt wird, sondern durch Aether daraus wieder unverändert abgeschieden werden kann. Es kann nämlich vom Wasser nicht auf die Weise zersetzt werden, dass der eine Bestandtheil mit dem Sauerstoff eine Verbindung einginge, der aus einer Quantität Wasser abgeschieden würde, deren Wasserstoff zur Sättigung des anderen Bestandtheils gerade hinreichend wäre.

Wird Jod vollständig mit Chlor gesättigt, so entsteht

eine starre, gelbe Verbindung. In der Wärme schmilzt sie, lässt sich aber nicht, ohne Chlor zu verlieren, verflüchtigen, nimmt aber beim Erkalten den verlorenen Antheil wieder auf. Sie raucht an der Luft, riecht stark nach Chlor und Jod, wird an der Luft feucht und zerfliesst, und löst sich in Wasser ohne Farbe auf, indem sie sich dabei in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure verwandelt. Wird sie in trocknem Zustande mit wasserfreiem Alkohol oder Aether behandelt, so ziehen diese Chlorwasserstoffsäure und Chlorjod aus, unter Zurücklassung von weisser, pulverförmiger Jodsäure. Wird die etwas concentrirte wässrige Lösung dieses Chlorjods mit einer gewissen Menge Schwefelsäure vermischt, so wird es wieder unverändert aus dem Wasser abgeschieden. Beim Erwärmen löst es sich wieder auf, beim Erkalten schlägt es sich wieder nieder. Ganz dasselbe findet statt, wenn man Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure zusammen in wenigem Wasser auflöst und Schwefelsäure zusetzt, wobei sich, zufolge der Gegenwart der Schwefelsäure, Chlorjod bildet und ausscheidet. Nach Serullas soll diese Verbindung aus 1 Atom Jod und 5 At. Chlor bestehen, woraus folgen würde, dass sie von Wasser gerade in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure zersetzt werden müsse. Allein Liebig hat gezeigt, dass sie ein geringeres Verhältniss von Chlor enthält. Denn wird ein starkes Chlorjod, welches kein Chlorgas mehr zu absorbiren vermag, in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit hohlensaurem Natron vermischt, so schlägt sich, nach Zusetzung einer gewissen Menge Alkali's, eine Menge Jod nieder.

Bromjod. Mit dem Brom verbindet sich das Jod in zwei Verhältnissen. Das Jodbromür entsteht, wenn Brom mit einem Ueberschusse von Jod zusammengebracht wird. Es ist ein fester Körper, der beim Erhitzen braunrothe Dämpfe giebt, die sich zu ähnlich gefärbten, Farrenkraut ähnlichen Blättern condensiren. Das Jodbromid wird auf dieselbe Art erhalten, mit dem Unterschiede, dass man einen Ueberschuss von Brom anwendet. Die Verbindung ist flüssig und von sehr dunkler Farbe.

Beide Verbindungen sind in Wasser löslich. Die Lösung entfärbt das Lackmuspapier, ohne es zuvor zu röthen. Dem elektrischen Strom der Säule ausgesetzt, sammelt sich am positiven Pole Brom, und am negativen Pole Jod an, ohne

dass sich von diesen Körpern weder eine Sauerstoff-, noch eine Wasserstoff-Säure bildet.

Jod und organische Stoffe. Das Jod hat grosse Verwandtschaft zu verschiedenen organischen Materien, mit welchen es sich verbindet, ohne sie zu zersetzen, z. B. Zucker, Gummi, Stärke, flüchtige Oele und vor allen Terpenthinöl, u. a., wie bei Beschreibung dieser organischen Materien angeführt werden soll. Das Jod färbt die Haut braun, was indess bald wieder verschwindet. Auch Papier, Leinen und Holz färbt es braun, aber dann ist die Färbung beständig, und jene Stoffe werden davon spröde. Von Alkohol und Aether wird das Jod aufgelöst.

Unter diesen Verbindungen mit organischen Materien ist eine so charakteristisch, dass wir uns derselben zur Entdeckung des Jods bedienen, wenn dasselbe in so kleinen Mengen vorhanden ist, dass es auf andere Weise nicht bemerkt werden kann; diess ist nämlich die Verbindung des Jods mit Stärke. Vermischt man Stärke mit einer Flüssigkeit, welche freies Jod enthält, so verbindet sich die Stärke damit und wird davon röthlich, braunroth oder selbst schwarz gefärbt, je nach der verschiedenen Menge aufgenommenen Jods. Wird diese Verbindung in Alkali aufgelöst und durch eine Säure gefällt, so wird sie blau. Man hat drei Arten, um sich der Stärke als Reagens zu bedienen: *a*) die Stärke wird der Flüssigkeit beigemengt, welche, um das Jod aus jeder Verbindung frei zu machen, mit Salpetersäure sauer gemacht wird, worauf man das Gemenge wohl verschlossen stehen lässt. Nach und nach färbt sich hierbei die Stärke. Stromeyer, welcher zuerst die Anwendung der Stärke als Reagens auf Jod kennen lehrte, giebt an, dass auf diese Art $\frac{1}{450000}$ aufgelösten Jods vom Gewichte der Flüssigkeit entdeckt werden könne. *b*) Die Flüssigkeit wird mit Salpetersäure in einer Flasche vermischt, in welcher man über die Oberfläche der Flüssigkeit ein feuchtes, mit etwas Stärke bestreutes Papier aufhängt, worauf die Flasche verkorkt und einige Stunden lang stehen gelassen wird. Enthält die Flüssigkeit Jod, so wird die Stärke davon gefärbt. Baup, welcher zuerst diese Probe angab, hat gefunden, dass ein Milliontheil vom Gewichte der Flüssigkeit an Jod auf diese Weise sichtbar gemacht werden kann. Diese letztere Probe hat ausser-

dem den Vortheil, dass dabei die Stärke nur von Jod gefärbt werden kann, während diess, wenn es in die Flüssigkeit hineingelegt wird, auch durch andere Materien verursacht werden könnte, welche die Säure ausfällten, z. B. bei Prüfung der Mutterlauge verschiedener Sodaarten wird durch Salpetersäure nach einer Weile Berlinerblau gefällt, welches, mit der Stärke vermischt, leicht irre führen kann. *c*) Da das Chlor, wo es mit Jod zusammen vorkommt, leicht Chlorjod bildet, welches nicht auf Stärke reagirt, so löst man, in solchen Fällen, nach **Balard**, in der zu prüfenden und mit etwas Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit durch Kochen etwas Stärke auf, giesst sie in eine Flasche und lässt nach dem Erkalten eine Schicht Chlorwasser darauf fliessen, mit der Vorsicht, dass sich beide Flüssigkeiten nicht mit einander vermischen. Ist Jod vorhanden, so wird sich auf der Berührungfläche der beiden Flüssigkeiten nach einiger Zeit eine blaue Färbung zeigen.

Das Jod ist in neuerer Zeit als ein sehr heroisches Heilmittel erkannt worden. **Orfila** fand, dass es, in grösseren Dosen innerlich genommen, giftige Wirkungen hervorbringe. **Coindet** entdeckte, dass es eine specifische Wirkung gegen den Kropf habe, und dass es im Allgemeinen, innerlich und äusserlich angewandt, Absorption und Umfangs-Verminderung im Drüsensysteme veranlasse.

8. Fluor.

Mit diesem Namen bezeichnen wir einen Körper, den man bis jetzt noch nicht isolirt darstellen konnte, und der in der Flusssäure der älteren Chemiker mit Wasserstoff verbunden enthalten ist. Das Fluor findet sich im Mineralreich ziemlich häufig, hauptsächlich verbunden mit Calcium. Diese Verbindung ist bekannt unter dem Namen Flussspath. Seltner findet es sich in Verbindung mit Eisen, Cerium, Yttrium, Aluminium, Magnesium und Natrium. Sehr viele Mineralien enthalten geringe Mengen davon, so z. B. der Glimmer, die Hornblende, der Scapolith, fast alle natürlichen phosphorsauren Salze u. s. w. Man findet selbst Spuren davon im Schmelz der Zähne und den Knochen der Thiere.

Unter allen Körpern hat das Fluor die stärksten Ver-

wandtschaften. Mit keinem der uns zu Gebote stehenden Mittel gelang es bis jetzt, dasselbe isolirt darzustellen. Es vereinigt sich mit den feuerbeständigsten Körpern, wie Kieselerde und Glas, indem es den darin enthaltenen Sauerstoff abscheidet und sich mit ihren Radicalen verbindet. Es verbindet sich bei allen Temperaturen mit Platin, Gold und Silber, so dass, wenn es auch glücken sollte, dasselbe zu isoliren, doch kein Gefäss zu seiner Aufsammlung geeignet wäre, weil es sich sogleich mit der Substanz des Gefässes verbinden würde. Ampère, der Erste, welcher die Flusssäure als eine Wasserstoffsäure betrachtete, schlug daher für das Radical dieser Säure den Namen Phthore, von φθορα, Zerstörung, vor, in Beziehung auf seine ätzenden Eigenschaften.

Das Atomgewicht des Fluors ist 233,801. Da man das Fluor nicht isolirt darstellen kann, so ist es auch nicht möglich auszumitteln, ob dieses Gewicht seinem doppelten oder seinem einfachen Atom zukommt. Da aber das Fluor mit den drei vorhergehenden Körpern so grosse Aehnlichkeit hat, so nehmen wir an, dass diess das Gewicht des Doppelatoms ist, also das einfache 116,900 wiegen muss. Es wird durch F bezeichnet; das doppelte mit Ḟ.

Humphry Davy hatte mehrere Versuche unternommen, das Fluor zu isoliren. In einem gläsernen Gefässe setzte er Fluorsilber der Einwirkung von Chlorgas aus. Das Chlor verband sich mit dem Silber; allein das Fluor wurde vom Glase absorbirt, und statt dessen Sauerstoff frei, vom Fluor aus der Kieselerde und dem Natron des Gases abgeschieden. Bei Wiederholung desselben Versuchs in einem Gefäss von Platin, bedeckte sich das Metall mit Fluorplatin. Nachher wollte er Gefässe von Flussspath (Fluorcalcium) machen lassen, zur Aufsammlung des Fluors, welches er aus Fluorphosphor, durch Verbrennung in trocknem Sauerstoffgas, abzuscheiden hoffte; allein es ist mir unbekannt, ob er diese Idee jemals ausgeführt hat.

Eine Verbindung des Fluors mit *Sauerstoff* ist nicht bekannt. Man könnte sagen, diese Körper seien beide zu elektronegativ, als dass sie Verwandtschaft zu einander haben könnten.

Mit *Wasserstoff* bildet das Fluor eine sehr starke Säure,

die Fluorwasserstoffsäure, deren Beschreibung bei den Wasserstoffsäuren folgen wird.

Ein *Fluorstickstoff* ist nicht bekannt.

Mit *Schwefel* und *Phosphor* geht das Fluor Verbindungen ein. Man erhält dieselben durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Schwefel oder Phosphor in Gefässen von Platin. Es entsteht ein Schwefel- oder ein Phosphor-Metall, und Fluorschwefel oder Fluorphosphor, die sich verflüchtigen. Nach Davy, welcher diese Verbindungen zuerst darstellte, sind es rauchende Flüssigkeiten. Der Fluorphosphor ist entzündlich und verbrennbar. Man nimmt an, dass sich dabei Phosphorsäure und gasförmiges Fluor bilde, welches sich in der Luft verbreite. Von Wasser wird er in phosphorige Säure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt; er ist also Phosphorfluorür, $= PF^3$.

Das Fluor bildet einige in den Künsten anwendbare Verbindungen.

Allgemeine Betrachtungen über Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Wir haben diese Stoffe als Körper einer ganz eigenthümlichen Klasse kennen gelernt, begabt mit Eigenschaften, die sie von den übrigen Metalloïden auszeichnen; denn 1) haben sie das Vermögen, bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft ihre Affinitäten zu den meisten Körpern mit ausgezeichneter Energie zu äussern, wogegen die der übrigen Metalloïde erst bei höheren Temperaturen wirksam werden. 2) Ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind nicht allein Säuren, sondern gehören auch zu den stärksten Säuren, welche wir in der Chemie anwenden können, und gleichen dabei vollkommen in allen Verhältnissen den stärksten unter denjenigen, in welchen der Sauerstoff einen Bestandtheil ausmacht. Der Schwefel, das Selen und das Tellur geben wohl auch mit Wasserstoff Säuren, allein die sauren Eigenschaften derselben sind so wenig ausgezeichnet, dass man sie lange bezweifelte. Die Säuren, welche von Chlor, Brom und Jod mit Sauerstoff gebildet werden, sind schwächer als die mit Wasserstoff, dagegen sind die Schwefelsäure und die Selensäure die stärksten aller Säuren. 3) Wenn sie sich mit einem Metalle verbinden, so entsteht ein Salz. Die Verbin-

dung von Chlor mit dem Metalle Natrium ist unser gewöhnliches Kochsalz, dessen Benennung Salz dann auf die ganze Reihe gleichartiger Körper übertragen wurde. Ich habe bei Beschreibung der Verbindungen des Sauerstoffs mit brennbaren Körpern angeführt, dass die Oxyde, welche durch elektropositive Metalle und Sauerstoff gebildet werden, Salzbasen, und die, welche durch elektronegative und Sauerstoff entstehen, Säuren genannt werden, und dass, wenn sich eine Säure mit einer Salzbasis verbindet, ebenfalls ein Salz entsteht. Die Verbindung z. B. von Schwefel, Sauerstoff und Eisen hat eine so vollkommne Aehnlichkeit mit der von Chlor und Eisen, dass man, wenn die Krystallform zerstört ist, nicht nach den äusseren Charakteren, sondern nur durch chemische Untersuchung bestimmen kann, welche von beiden es ist. Wird Schwefel mit einem Metalle verbunden, so entsteht ein Körper, der einem Salze nicht ähnlich ist, und die elektropositiven Schwefelmetalle verbinden sich mit den elektronegativen Schwefelmetallen, gleich wie Salzbasen mit Säuren, zu salzartigen Körpern. Dem Stickstoff fehlt fast ganz das Vermögen, sich mit den Metallen zu verbinden, und der Phosphor hat es nur in sehr geringem Grade.

Diese Eigenschaft des Chlors, Broms, Jods und Fluors, mit Metallen Salze zu geben, ohne dass Sauerstoff mit eingeht, macht ihren Hauptcharakter aus. Aber er kommt nicht ausschliesslich diesen vieren zu, sondern auch mehrere zusammengesetzte Körper haben ihn mit diesen gemein, wie z. B. Stickstoffkohlenstoff, welchen ich später unter dem Namen Cyan beschreiben werde. Um mit einem gemeinschaftlichen Namen die eigne Klasse einfacher und zusammengesetzter Körper, welche mit den Metallen ohne Sauerstoff Salze geben, umfassen zu können, will ich sie Salzbilder (*Corpora halogenia*, von ἅλς, Salz, und γενναω, ich erzeuge) so wie die dadurch gebildeten Salze Haloïdsalze nennen. Verfolgen wir das Beispiel mit dem schwefelsauren Eisenoxydul und dem Chloreisen noch weiter, so finden wir das Metall in letzterem vereinigt mit Chlor, und in ersterem mit Schwefel und Sauerstoff; nehmen wir dann den Schwefel und den Sauerstoff als mit einander verbunden an, so bekommen wir den Begriff von einem zusammengesetzten Salzbilder, in welchem nicht nur der Sauerstoff der Schwefel-

säure, sondern auch der Sauerstoff, welcher vor der Verbindung dem Eisenoxydul angehörte, als Bestandtheil eingeht, und es würde, wie ich übrigens, bei der Lehre von den Salzen im Allgemeinen, umständlicher zeigen werde, keine Schwierigkeiten mit sich führen, auf diese Art alle Salze als aus einem Metall und einem einfachen oder zusammengesetzten Salzbilder zusammengesetzt zu betrachten, wenn nämlich die zusammengesetzten Salzbilder, welche durch die Verbindung der Säure mit dem Sauerstoff der Base entstehen würden, je isolirt erhalten werden könnten. Wegen dieses Umstandes war man lange veranlasst, Chlor als einen solchen Salzbilder zu betrachten, der aus einem unbekannten Radicale, Murium, Muriaticum, und 2 Antheilen Sauerstoff zusammengesetzt sei, von welchen der eine Antheil jenes in eine Säure, Salzsäure, *acidum muriaticum* genannt, verwandelte, und von welchen der andere, den man halb so gross als den ersten glaubte, gerade hinreichte, zur Salzbasis das Metall zu oxydiren, womit sich Chlor vereinigte. Schon Scheele, welcher das Chlor entdeckte, betrachtete es so, und nannte es dephlogisticirte Salzsäure, was von den sogenannten antiphlogistischen Chemikern mit oxydirter Salzsäure (*acidum muriaticum oxygenatum*) übersetzt wurde, und was ich dann in Salzsäure-Superoxydul verwandelte, weil der Name oxydirte Salzsäure nach dieser Theorie der Chlorsäure zukam. Die Erscheinungen, welche von Chlor und den einfachen Salzbildern überhaupt mit andern Körpern hervorgebracht werden, sind so beschaffen, dass sie eben so gut nach dieser Ansicht, wie nach derjenigen erklärt werden können, nach welcher das Chlor als ein einfacher Körper betrachtet wird; und die grosse Analogie zwischen den Salzen, welche von Metallen mit Chlor, und denen, welche aus der Verbindung oxydirter Salzbasen mit Sauerstoffsäuren entstehen, veranlasste mich, die ältere Ansicht von Chlor, nach welcher es als ein oxydirter Körper betrachtet wird, lange als die wahrscheinlich richtigere zu vertheidigen. Der Umstand, dass es nie gelang, aus Chlor oder irgend einem wasserfreien salzsauren Salze Sauerstoff abzuscheiden, verbunden mit dem Verhalten des Kohlenstoffs zum Chlor, wovon später die Rede sein wird, schien indess darzuthun, dass man Chlor nicht für einen sauerstoffhaltigen Körper hal-

ten könne; und nachdem Salze entdeckt waren, die aus Metallen und einem zusammengesetzten Salzbilder bestehen, und in welchen die Abwesenheit des Sauerstoffs ausser allen Zweifel gesetzt werden kann, so war kein Grund mehr da, die alte Erklärungsart beizubehalten und Chlor als einen oxydirten Körper zu betrachten. Gay-Lussac und Thénard bewiesen zuerst, dass Chlor mit gleichem, wenn nicht grösserem Rechte, als ein einfacher und nicht als ein oxydirter Körper betrachtet werden könne; aber sie liessen die Wahl der Ansichten dahingestellt, bis Davy, dessen Versuche gleiche Ansichten bei ihm erweckt hatten, diese Erklärungsart als die einzig richtige aufstellte. Die nähere Entwickelung der älteren, nun verlassenen Ansicht werde ich bei den Haloïdsalzen anführen.

9. Kohlenstoff.

Der Kohlenstoff kommt in der Natur selten vollkommen rein vor. Im Mineralreiche findet er sich mit andern Körpern vereinigt in grosser Menge, und in den festen Körpern des Thier- und Gewächsreiches ist er einer der häufigsten Bestandtheile. In seinem höchsten Grade der Reinheit bildet er einen Edelstein, den Diamant.

Die Diamanten finden sich in mehreren Gegenden der beiden Indien, besonders in Golkonda, Visapur, so wie in Brasilien. Sie sind meist mit einer undurchsichtigen Rinde umgeben und krystallisirt, theils in regelmässigen Octaëdern, theils in Krystallen, welche von 48 dreiseitigen gekrümmten Flächen gebildet werden. Wird die natürliche Rinde durch Kunst weggenommen, so erscheinen die Krystalle klar und völlig durchsichtig. Sie sind am gewöhnlichsten farbenlos, bisweilen aber auch gelblich, citrongelb, hellbraun, seltener rosenroth, grün oder blau, selbst auch dunkelbraun und schwarz. Der Diamant ist der härteste aller bekannten Körper; selbst der härteste Stahl vermag nicht seine Oberfläche zu ritzen *).

*) Man hat geglaubt, die äussere Rinde des Diamants sei härter als seine innere Masse, weil ungeschliffene Diamanten zum Glasschneiden gebraucht werden, geschliffene aber nicht dazu taugen, indem sie bloss das Glas ritzen, ohne es zu spalten; allein Wollaston

Sein specifisches Gewicht beträgt 3,50 — 3,53. Er bricht die Lichtstrahlen stärker als andere durchsichtige feste Körper, und da dieses stärkere Brechungsvermögen vielen unter den brennbaren Körpern angehört, so vermuthete schon Newton, dass der Diamant ein brennbarer Stoff sei. Auf Veranlassung des Grossherzogs Cosmus III. untersuchte die Akademie zu Florenz im Jahre 1694 das Verhalten des Diamants im Brennpunkte eines grossen Brennspiegels und fand, dass er sich nach und nach verzehre. Durch spätere, theils in verschlossenen Gefässen, theils in offenem Feuer angestellte Versuche fand man, dass der Diamant wirklich durch Brennen zerstört wird, und Macquer entdeckte 1771, dass er dabei selbst mit einer kleinen Flamme brenne. Lavoisier bewies endlich, dass beim Verbrennen des Diamants im Sauerstoffgase dieses in Kohlensäure verwandelt werde.

Der Diamant ist, wie aller Kohlenstoff, völlig feuerbeständig und erleidet durch die höchsten, uns bekannten Hitzgrade keine Veränderung, sobald er in verschlossenen Gefässen, und sorgfältig mit Kohlenpulver umgeben, oder in solchen Gasarten erhitzt wird, welche keinen Sauerstoff enthalten. — In der atmosphärischen Luft und im Sauerstoffgase verbrennt er, verlangt aber dazu eine weit höhere Temperatur, als die gewöhnliche Holzkohle, und entwickelt dabei nicht so viel Wärme, als zur Unterhaltung seines Verbrennens erforderlich ist. Daher verlöscht er in der Luft in wenigen Augenblicken, wenn man ihn aus dem Feuer oder aus dem Focus des Brennspiegels herausnimmt; im Sauerstoffgas hingegen fährt er fort zu brennen, selbst wenn er sich nicht mehr im Brennpunkte befindet, und verbrennt, wenn der Sauerstoff hinreichend ist, ohne allen Rückstand, indem man dabei auf seiner Oberfläche ein geringes Aufwallen bemerken kann. Das Produkt der Verbrennung ist Kohlensäure, und das Volumen der Luft oder des Sauerstoffgases wird nicht

---

hat neuerlich bewiesen, dass diess daher rühre, dass die Ecken der rohen Diamanten durch krumme Flächen gebildet werden. Ein Rubin, der so geschliffen wird, dass seine Flächen von gekrümmten Linien eingeschlossen sind, schneidet ebenfalls Glas, behält aber seine Schärfe nicht lange.

im mindesten verändert, wenn die Verbrennung über Quecksilber geschieht.

Ausser dem Diamant sind die merkwürdigsten und reinsten Kohlenarten:

1) Graphit (Reisblei), die dunkel bleigraue Masse, aus welcher unsere gewöhnlichen Bleistifte gemacht werden. Er ist ein eigenes Mineral, welches im Urgebirge, namentlich im Granit, Glimmer- und Thonschiefer, in einzelnen Lagern und zuweilen im Urkalk eingesprengt vorkommt, und in mehreren Ländern gefunden wird. Am reinsten hat man ihn bis jetzt in England, bei Borrowdale in Cumberland, gewonnen. Da der Graphit bei seiner Verbrennung fast stets eine sehr eisenhaltige Asche hinterlässt, und er sich so häufig beim Eisenschmelzen in der Masse und auf der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Roheisens ausscheidet, so hielt man ihn lange Zeit für eine Verbindung von Kohlenstoff mit ungefähr 0,05 Eisen; allein neuere, besonders von Karsten angestellte Untersuchungen haben es ausser allen Zweifel gesetzt, dass der Graphit nur eine eigenthümliche Form des Kohlenstoffs ist, und dass die darin enthaltenen fremden Substanzen nur zufällige Einmischungen sind. Man kennt jetzt natürlichen Graphit, welcher beim Verbrennen kaum eine Spur von Asche hinterlässt; so z. B. der von Barcros in Brasilien. — Der natürliche Graphit findet sich zuweilen in sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Sein spec. Gewicht ist 2,2.

2) Kohlenblende, Anthrazit, eine andere Art fossiler Kohle, welche der Steinkohle ähnlich ist, sich aber dadurch von ihr unterscheidet, dass sie ohne Flamme, Geruch und Rauch verbrennt.

3) Coaks; so nennt man in England die kohlige Masse, welche zurückbleibt, wenn man aus gewöhnlicher Steinkohle alle darin enthaltenen flüchtigen Theile durch Hitze ausgetrieben hat. Sie ist eine schwammige, eisenschwarze, fast metallisch glänzende Masse, die in kleinen Stücken gar nicht brennt, hingegen, in grösseren Massen entzündet, mit dem höchsten Hitzgrade verbrennt, den man im Grossen hervorbringen kann.

4) Holzkohle; sie entsteht, wenn Pflanzenstoffe und namentlich Holz, der Glühhitze ausgesetzt, oder, wie man es zu nennen pflegt, verkohlt werden, — eine Operation,

die zur Gewinnung der Holzkohlen im Grossen auf mehrfache Weise ausgeführt wird. Alle flüchtigen Stoffe werden dabei ausgetrieben, und der Kohlenstoff des Holzes, der Hauptbestandtheil desselben, bleibt in der Gestalt des Holzes und mit unzähligen Poren erfüllt, zurück. Die Kohle von hartem Holz ist schwer und fest, die von weicheren Holzarten leicht und lose. Die wärmegebende Kraft der Kohle steht mit ihrer Dichtigkeit in geradem Verhältniss.

5) Thierische Kohle; sie ist der vorhergehenden ähnlich, hat aber selten die Gestalt des verbrannten Körpers behalten. Die Thierstoffe schmelzen nämlich gewöhnlich bei der Verkohlung, und die entweichenden Materien verursachen dann eine Art von Kochen, in Folge dessen nachher die zurückbleibende Kohle ganz blasig erscheint. Dieselbe ist häufig fast metallgläuzend, ähnlich den Coaks, wie überhaupt im Allgemeinen die Kohle von solchen Körpern, welche vor der Verkohlung erweichen oder schmelzen, wie Graphit eine Art dunkelgrauen Metallglanz besitzt, welcher auch einige Chemiker veranlasste, solche Kohle das Kohlenmetall zu nennen.

In den Gasbeleuchtungs-Apparaten, wo ein empyreumatisches pechartiges Oel aus dem aufsteigenden Leitungsrohr in die glühende Retorte zurücktropft, verkohlen sich diese auf einander fallenden Tropfen einer nach dem anderen, und es bildet sich daraus eine, nicht selten vegetationsartige Masse von reiner compacter Kohle, die viel härter als Graphit ist und sich durch ihren vollkommnen Metallglanz auszeichnet. Gay-Lussac hat eine Kohle der Art beschrieben, die sich in der Röhre eines Stubenofens abgesetzt hatte und eigenthümliche Verästelungen bildete.

Am reinsten von fremden Einmischungen erhält man schwarze Kohle, wenn man Kienruss oder Lampenruss in einem verschlossenen Gefässe weiss glüht. Auch erhält man sehr reine Kohle, wenn man Dämpfe von flüchtigen Oelen durch eine weiss glühende Porzellanröhre hindurchtreibt; die Oele zersetzen sich dabei und setzen in der Röhre viel Kohle ab. Vegetabilische Substanzen überhaupt, die beim Verbrennen keine Asche hinterlassen, wie z. B. Zucker, geben bei der trocknen Destillation ebenfalls eine reine Kohle.

Die grosse Unähnlichkeit zwischen diesen Kohlenarten und

und dem Diamant hat mancherlei Untersuchungen über den Grund derselben veranlasst. Biot und Arago schlossen aus ihren Versuchen über die strahlenbrechende Kraft des Diamants, dass er ungefähr $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Wasserstoff enthalten könne. Allein Guyton und besonders Davy haben bewiesen, dass es sich nicht so verhalte, und letzterer, welcher eine sehr interessante Reihe von Untersuchungen darüber angestellt hat, glaubt den Unterschied zwischen dem Diamant und unserer gewöhnlichen schwarzen Kohle bloss in der Aggregationsform und in dem krystallisirten Zustande des erstern suchen zu müssen. Indessen hat er auch durch sehr genaue Versuche bewiesen, dass, wenn auf der einen Seite verbrennender Diamant nichts Anderes als reines Kohlensäuregas giebt, auf der andern Seite reine schwarze Kohle, wie sorgfältig man sie auch zuvor geglüht haben mag, beim Verbrennen doch immer Spuren von Wasser erzeugt, was anzuzeigen scheint, dass sie eine kleine Menge Wasserstoff in chemischer Verbindung enthält.

Sowohl Holzkohle, als jede andere Kohlenart, ist vollkommen feuerbeständig und unschmelzbar. Weder der Focus des Brennspiegels, noch die Entladung der elektrischen Säule, oder das Knallgasgebläse vermag dieselbe zu schmelzen. Silliman hat zwar angegeben, dass es durch Entladung von Hare's Deflagrator zwischen Spitzen von Kohle geglückt sei, die Kohle zu kleinen Kugeln zusammenzuschmelzen, welche Graphit glichen; aber aus seinen später fortgesetzten Versuchen scheint hervorzugehen, als seien diese Kugeln nur Glas oder Schlacke von der Asche gewesen, welche bei Verbrennung der Kohle zurückbleibt und bei dieser hohen Temperatur geschmolzen war; denn er erhielt diese Kugeln oft von grüner und bläulicher Farbe und selbst ganz farblos. Bei einer sehr hohen Temperatur werden die Eigenschaften der Holzkohle verändert, und sie fangen an immer mehr und mehr in die der metallglänzenden Kohle von schmelzenden organischen Körpern überzugehen. In ihrem gewöhnlichen Zustande ist die Holzkohle einer der schlechtesten Wärmeleiter, aber nach starker Erhitzung vermindert sich diese Eigenschaft. Solche Kohlen z. B., welche in den Hohöfen herunter an die Form fallen, und welche also der ganzen zur Reduction und Schmelzung des Eisens angewandten Hitze ausgesetzt waren, verlöschen so-

gleich. Nach dem Erkalten sind sie schwer, dicht, und so wärmeleitend, dass sie nicht mehrere Zoll weit von der Stelle berührt werden können, an der sie glühen. Deshalb sind sie auch so schwer zu entzünden, denn sie fangen an einem Punkte nicht eher zu brennen an, als bis die ganze Kohle fast dieselbe Temperatur hat, wobei die Anzündung vor sich geht. Die Holzkohle erlangt also durch die höhere Temperatur ein grösseres specifisches Gewicht, wird mehr wärmeleitend und weniger leicht entzündbar. Dagegen leitet die Kohle in jedem Zustande die Elektricität einigermaassen gut. Der Diamant hingegen ist nicht nur Nichtleiter, sondern er kann selbst, gleich dem Schwefel, durch Reiben elektrisch werden.

Die Kohle zeichnet sich durch zwei ungewöhnliche Erscheinungen aus, nämlich durch das Vermögen, aus Flüssigkeiten verschiedene aufgelöste Körper auszufällen und mit sich zu verbinden, und durch das Vermögen, in ihren Poren sehr bedeutende Mengen der sie berührenden Gase einzusaugen und zusammenzudrücken; von diesen ist erstere eine chemische, und letztere, allem Anscheine nach, eine mechanische, nur der Holzkohle angehörige Erscheinung. Ich werde diese beiden physischen Eigenschaften der Holzkohle näher anführen, ehe ich zur Beschreibung der chemischen Eigenschaften des reinen Kohlenstoffs übergehe.

1) Eigenschaft der Kohle, aus Flüssigkeiten aufgelöste Materien abzuscheiden. Diese Eigenschaft der Kohle wurde zuerst von Lowitz in Petersburg wahrgenommen, und dann später immer mehr zu technischem Behufe angewandt. Die hauptsächlichste Untersuchung über diesen Gegenstand wurde neuerlich von Bussy, und zum Theil auch von Payen und Desfosses in Paris, angestellt. Die Kohle erlangt diese Eigenschaft durch Ausbrennen in verschlossenen Gefässen, sie ist aber nicht aller Kohle eigenthümlich; denn z. B. der metallglänzenden Kohle, welche von Materien erhalten wird, die vor der Verkohlung schmelzen, fehlt dieses Vermögen ganz, wie fein sie auch zu Pulver gerieben sein mag. Obgleich Kohle von Holz dieses Vermögen kräftig zeigt, so wird es doch sehr bedeutend dadurch erhöht, wenn die Kohle mit einem chemischen Reagens zusammengebrannt wird, durch dessen Einwirkung sie eine feinere Vertheilung

erleiden kann. Die Kohle, welche von animalischen Materien, z. B. von getrocknetem Blute, von Haaren, Horn, Klauen u. a., erhalten wird, ist, wenn man sie mit kohlensaurem Kali brennt und dann mit Wasser auslaugt, die wirksamste von allen. Die Kohle wird hierbei dadurch zertheilt, dass der in den thierischen Materien enthaltene Stickstoff sich mit einem Theile der Kohle verbindet, und in dieser Verbindung vom Kali gebunden wird, welches man in diesem Zustande Blutlauge, so wie die übrigbleibende Kohle Blutlaugenkohle zu nennen pflegt. Diese befindet sich nun in dem am feinsten vertheilten Zustande. Weniger wirksam als diese, aber wirksamer als Holzkohle, ist diejenige Kohle, welche durch so lange fortgesetztes Brennen von Knochen in Destillationsgefässen erhalten wird, bis alle flüchtige Theile ausgejagt sind. Diese nennt man Beinschwarz, und die Kohle ist darin zwischen einer bedeutenden Menge phosphorsauren Kalks zertheilt. Dieser kann durch Salzsäure ausgezogen werden, wobei die Kohle zwar etwas, jedoch nicht ihre ganze Wirksamkeit verliert. Vegetabilische Materien geben eine wirksamere Kohle, wenn sie vor der Verkohlung fein zertheilt und mit Pulver von Bimstein, Kreide, Feuerstein, gebrannten Knochen u. dgl. wohl vermengt werden. Verschiedene Arten von Lignit oder Braunkohle (fossiles verkohltes Holz), in verschlossenen Gefässen wohl verkohlt, geben eine wirksamere Kohle als Holzkohle, und man hat gefunden, dass 100 Th. mit Wasser zu einem Breie angerührten Thons, in welchen man 20 Th. Theer und 500 Th. fein gepulverte Steinkohle einarbeitet, und welche Masse man hierauf trocknet und in einem verschlossenen Gefässe verkohlt, eine Kohle geben, die beinahe eben so wirksam ist als Beinschwarz.

Man hat noch nicht mit gehöriger Sorgfalt untersucht, welche Materien aus ihrer Auflösung in Wasser von der Kohle abgeschieden, und welche gar nicht davon gefällt werden. Man glaubte lange, die Kohle äussere diese Wirkung nur auf Verbindungen organischen Ursprungs, und vorzüglich auf Farb- und Riechstoffe, wie Fernambuck, Cochenille, Lackmus, Indigo (in Schwefelsäure gelöst), die rothe Farbe des Weines, die braune Farbe, welche die Auflösungen von Salpeter, Zucker und Bernsteinsäure färbt, stinkende

Effluvien gefaulter Körper, brenzliche Oele, Fuselöl (im Fruchtbranntwein), verschiedene flüchtige Pflanzenöle. Allein Graham hat gezeigt, dass sich diese Eigenschaft selbst bis auf unorganische Stoffe erstreckt. Er fand z. B., dass die Kalkerde aus Kalkwasser, Jod aus einer Auflösung in Jodkalium, neutrales salpetersaures Bleioxyd und alle von ihm versuchten basischen Metalloxydsalze, entweder in Wasser oder in Wasser und Ammoniak aufgelöst, von der Kohle so vollständig ausgefällt werden, dass in der Flüssigkeit nichts mehr zurückbleibt. Mehrere neutrale Salze dagegen, so wie arsenige Säure, werden aus ihrer Auflösung in Wasser nicht niedergeschlagen. Die Ausmittelung sowohl derjenigen unorganischen als organischen Körper, welche auf diese Weise von Kohle gefällt oder nicht gefällt werden, bietet demnach einen ganz interessanten Gegenstand für eine Untersuchung dar, um so mehr, als vielleicht von dieser Eigenschaft der Kohle in der analytischen Chemie Anwendung gemacht werden könnte.

Ueber die Art, wie die Kohle zu solchen Endzwecken anzuwenden ist, hat man keine sicheren Regeln. Gewöhnlich pflegt man die Kohle der Flüssigkeit, aus welcher eine Materie niedergeschlagen werden soll, beizumengen, oder auch damit zu digeriren und selbst zu kochen. Was aber in dem einen Fall das richtige Verfahren sein kann, kann das Gegentheil in einem anderen sein; und wenn in gewissen Fällen Wärme zur Erhöhung der Verwandtschaft der Kohle beitragen kann, so wird sie in anderen wiederum die der Flüssigkeit erhöhen; es kann also Fälle geben, wo die Kohle bei der Digestion wieder abgiebt, was sie in der Kälte aufgenommen hatte, und wieder andere, wo sie in der Wärme mehr aufnimmt als in der Kälte. Zur Erlangung sicherer Vorschriften wäre also erforderlich, eine erprobte Erfahrung über das Verhalten der Kohle zu einem jeden löslichen Körper zu seiner Auflösung in Wasser, in Alkohol, in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln zu haben; aber diese Erfahrungen besitzen wir noch nicht.

Inzwischen verdankt man Dumont mehrere praktische Vorschriften zur zweckmässigen Anwendung der Kohle. Für die Zuckerraffinerien hat er einen Seihapparat eingerichtet, womit er den höchsten Grad von Wirkung, der von der

Kohle zu erwarten ist, erreicht zu haben scheint. Hierzu gelangt man nicht, wenn man die Kohle mit der ganzen Flüssigkeit auf einmal vermengt, weil sich alsdann die Kohle und die Flüssigkeit in die zu fällenden Substanzen theilen, und in Folge dieser Theilung, um sie auf Seiten der Kohle überwiegend zu machen, grössere Kohlenmengen erforderlich sind. Darum soll man, nach Dumont's Vorschrift, die Flüssigkeit durch eine Lage von Kohle gehen lassen, die eine grössere Höhe als Breite hat. Die Kohle darf nicht zu fein vertheilt sein, weil sie sonst zu leicht den Durchgang verhindert; dagegen muss sie aber in einem passenden Gefässe dergestalt eingepackt sein, dass kein Theil der Flüssigkeit vorbeilaufen oder sich durch die Kohlenschicht einen besonderen Kanal bilden kann. Zu diesem Endzweck muss die Kohle entweder mit reinem Wasser, oder am besten mit einem geringen Antheil derselben Flüssigkeit, die durchgeseiht werden soll, durchtränkt sein, worauf man sie in gehörigem Grade zusammendrückt, bevor man die zu reinigende Flüssigkeit aufschüttet. Nachdem diese gereinigt durchgelaufen ist, bleibt eine gewisse Menge davon in der Kohle zurück, die man mit einer entsprechenden Menge vorsichtig aufgegossenen Wassers fast ohne Verlust austreiben und wieder gewinnen kann. Giesst man mehr Wasser auf, so geht ein entsprechender Theil von diesem durch die Kohlenschicht und zieht einen Theil der vorher darin abgesetzten Substanz aus. Dieses Verhalten gründet sich darauf, dass, indem die Kohle nicht mit der ganzen Flüssigkeit vermengt wird, sondern nur mit dem in die Kohlenlage eindringenden Theil in Berührung kommt, die oberste Schicht der Kohle so viel aufnimmt, dass sie sich allmählig sättigt, während die tieferen Schichten noch nichts aufgenommen haben, und die Flüssigkeit fast gereinigt in die reinen Kohlenschichten gelangt, welche ihr die letzten Spuren von fällbaren Materien entziehen. Diess setzt sich so weit fort, dass die Flüssigkeit völlig gereinigt ausläuft, bis endlich auch die unterste Schicht mit so viel gefällter Materie imprägnirt ist, dass sie nun nicht mehr vollkommen reinigend wirken kann. Sie kann aber alsdann noch zur partiellen Reinigung einer Flüssigkeit dienen, die nachher noch einmal durch eine neue Kohlenlage geseiht wird, welche nun eine um so grössere Menge davon reinigt.

Bei chemischen Untersuchungen ist es daher am besten, Dumont's Filtrum nachzuahmen, auf die Weise, dass man die untere Oeffnung eines weiten Glasrohrs mit Leinen umbindet, darauf eine, nach Umständen, mehr oder weniger hohe Schicht von, mit reinem Wasser befeuchteter, Blutlaugenkohle legt, und darüber die durch die Kohle zu reinigende Flüssigkeit giesst, indem man davon vorsichtig nachschüttet. Am besten ist es, sich hierzu einen besonderen Trichter mit weitem und langem Halse einzurichten, dessen unterer Rand ausgebogen ist, um ihn mit Sicherheit mit Leinen umbinden zu können. Im Allgemeinen hat man sich zu erinnern, dass, je höher die Kohlenschicht im Verhältniss zu ihrem Durchmesser ist, um so sicherer sie reinigen wird, dass aber auch um so langsamer die Flüssigkeit hindurchläuft.

Die Verwandtschaft der Kohlen zu in Wasser aufgelösten Stoffen ist bisweilen so gross, dass, auf welche Weise sie auch angewendet werden mögen, sie auch die letzten Spuren davon wegnehmen. Mitunter schlagen sie aus Wasser einen Körper nieder, den sie aus einem sauren oder alkalischen Lösungsmittel nicht niederschlagen. In solchen Fällen wird das Niedergeschlagene aus der Kohle wieder aufgelöst, wenn Säure oder Alkali dem Wasser beigemischt wird. Wird eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure mit Kalk neutralisirt und filtrirt, und die blaue Flüssigkeit dann mit Kohle vermengt, so verliert sie ihre Farbe. Giesst man nun auf die von der farblosen Flüssigkeit getrennte Kohle eine Auflösung von Alkali, so wird die Farbe wieder ausgezogen und die Flüssigkeit wird blau. Wird das Alkali genau mit einer Säure gesättigt, so wird die Farbe wieder von der Kohle aufgenommen und die Flüssigkeit wird farblos.

Es ist sehr schwer, sich von dieser Art Verwandtschaft der Kohle eine bestimmte Vorstellung zu machen; diese Kraft erstreckt sich offenbar nur auf die Oberfläche der festen Kohle, sie scheint in keinem bestimmten Verhältniss statt zu finden, und keine Art von gegenseitiger Durchdringung zwischen Kohle und gefällter Materie zu sein, wie es etwa die Fällung von Schwefelsäure aus einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak durch Kalkhydrat ist. Das einzige bekannte Verhältniss, womit man diese Wirkung der Kohle vergleichen könnte, ist das in der Färberei gebräuchliche Beizen

der Zeuche und Gewebe, wobei diese, ganz analog mit dem Verhalten der Kohle, auf ihre Oberfläche gewisse aufgelöste, organische oder unorganische Stoffe in solcher Verbindung niederschlagen, dass sie nicht mehr von Wasser ausgezogen werden können, ohne dass aber die Fasern des Gewebes im Geringsten dadurch verändert erscheinen, und ohne dass der damit verbundene Stoff dadurch die Eigenschaft, auf gewöhnliche Weise von anderen Reagentien afficirt zu werden, verloren hat, wiewohl er mit der Faser in Verbindung bleibt, auf welchem Umstande gerade die Färbung des gebeizten Zeuches beruht, wie ich an seinem Orte zeigen werde.

Die Kohle, welche schon einmal gebraucht worden ist, verliert dadurch ihre Wirksamkeit und erlangt sie durch Brennen nicht wieder, weil die darin aufgenommene Materie beim Verkohlen in metallglänzende Kohle verwandelt wird; aber durch vorhergehende Mengung mit fremden unorganischen Materien, vorzüglich mit Pottasche, und durch nachheriges Auslaugen der Pottasche, bekommt sie dieselbe wieder. Diese Eigenschaft der Kohle benutzt man bei vielen Gelegenheiten, vorzüglich aber bei zwei technischen Operationen im Grossen, nämlich zur Entfärbung der Zuckerauflösungen bei der Zuckerraffination, und zur Wegschaffung des Fuselöls bei der Branntweinbrennerei.

Bussy hat folgende Tabelle über die Wirksamkeit verschiedener Kohlenarten entworfen, auf welcher sie mit dem Beinschwarz verglichen sind, als der schwächsten unter denselben, wiewohl es jedoch mehrere Male wirksamer ist, als die beste Kohle von Holz.

Kohlenart; eine Menge von 1 Gramm = 18½ Gran.	Entfärbt eine Auflösung von Indigo, die $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichts J. enthält, in Liter*).	Entfärbt einen Syrup von 1 Th. rohem Zucker und 20 Th. Wasser, in Liter.	Relative Entfärbung von Indigo.	Relative Entfärbung von Syrup.
Blut, mit kohlensaurem Kali gebrannt . .	1,6	0,18	50.	20.
Blut, mit Kreide gebrannt	0,57	0,10	18.	11.
Blut, mit phosphorsaurem Kalk gebrannt	0,38	0,09	12.	10.
Leim, mit kohlensaurem Kali gebrannt . .	1,15	0,14	36.	15,5
Eiweiss, mit demselben gebrannt	1,08	0,14	34.	15,5
Kleber, mit demselben gebrannt	0,34	0,08	10,6	8,8
Kohle von essigsaurem Kali	0,18	0,04	5,6	4,4
Kohle aus kohlens. Natron mit Phosph. red.	0,38	0,08	12.	8,8
Ungebrannter Kienruss	0,128	0,03	4.	3,3
Kienruss, mit kohlens. Kali gebrannt . .	0,55	0,09	15,2	10,6
Knochenkohle, nach Ausziehung der Knochenerde mit Säure und Brennen mit Pottasche	1,45	0,18	45.	20.
Knochenkohle, mit Säure behandelt . . .	0,06	0,015	1,87	1,6
Oel, mit phosphors. Kalk gebrannt . . .	0,064	0,017	2.	1,9
Knochenasche (Beinschwarz aus einer Salmiakfabrik)	0,032	0,009	1.	1.

Diese Tabelle zeigt dabei, dass die relative Wirksamkeit der Kohle für alle Materien nicht gleich gross ist.

Diese Eigenschaft der Kohle benutzt man auch, um ein verdorbenes und schlechtes Wasser wieder trinkbar zu machen. Wenn man Wasser, mit Kohlenpulver gemengt, aufbewahrt, so fault es nicht, oder wenigstens höchst selten, und man gebraucht daher jetzt auf der See zur Aufbewahrung des Wassers mit dem grössten Nutzen Holzfässer, welche vor dem Binden inwendig gut verkohlt worden sind. Diese glück-

*) Diese Versuche sind so angestellt worden, dass ein Gramm der Kohle in einen kleinen Glaskolben gebracht und von der lauen Probeflüssigkeit nach und nach kleine Mengen zugegossen und damit umgeschüttelt wurden, womit so lange fortgefahren wurde, bis die Farbe nicht mehr verschwinden wollte.

liche Entdeckung wurde von Berthollet gemacht. In diesem Falle scheint die Kohle vielmehr dem Anfange der Fäulniss vorzubeugen, oder sie abzuhalten, als das bereits Gefaulte allmählig wieder herzustellen.

Vermöge der Eigenschaft der Kohle, verschiedene durch Fäulniss gebildete Stoffe in sich aufzunehmen, kann man auch der Fäulniss organischer Körper, wenn man sie mit Kohle umgiebt, vorbeugen. Man hat z. B. Fleisch zwischen dicke Schichten von Kohlenpulver in luftdichten Gefässen eingepackt, und dann mehrere Monate lang bei + 10° Wärme stehen lassen. Wenn man das Fleisch wieder herausnahm, fand man es vollkommen frisch, und erst nachdem es mehrere Tage der Luft ausgesetzt gewesen war, fing es an, in Fäulniss überzugehen. Man benutzt auch öfters in der Haushaltung diese Eigenschaft der Kohle bei Aufbewahrung thierischer Körper.

2) Die Eigenschaft der Holzkohle, und der porösen Körper im Allgemeinen, in ihren Poren die Gase bis auf einen gewissen Grad zu condensiren.

Wenn man glühende Kohle in einem luftdicht verschlossenen Gefässe erkalten lässt, oder, während sie noch glühend ist, in Quecksilber eintaucht, so erhält sie dadurch die Eigenschaft, die Gasart, in welche sie nachher gebracht wird, einzusaugen und gewöhnlich ihr mehrfaches Volumen davon in sich aufzunehmen. Dieses Verhalten wurde zuerst von Fontana bemerkt, dann durch Versuche ven Rouppe, Morozzo und Norden bestätiget, die Ursache davon aber erst neuerlich durch Saussure ausgemittelt.

Er stellte seine Versuche mit Kohle von Buchsbaumholz an, die er nach starkem Glühen unter Quecksilber ablöschte. Sie absorbirte, bei + 12° und 26,895 Barometerstand, von nachfolgenden Gasen so vielmal ihr eigenes Volumen, als die beigesetzten Zahlen anzeigen; nämlich Ammoniakgas 90; Chlorwasserstoffsäuregas 85; schwefligsaures Gas 65; Schwefelwasserstoffgas 55; Stickoxydulgas 40; Kohlensäuregas 35; Kohlenwasserstoffgas im Maximum 35; Kohlenoxydgas 9,42; Sauerstoffgas 9,25; Stickgas 7,5; Wasserstoffgas 1,75. Vom Stickstoffoxydgas nahm sie ihr 38faches Volumen auf, zerlegte es aber zum Theil. Nach 24 bis 36 Stunden hört alle Absorption auf, ausgenommen beim Sauerstoffgas, wel-

ches unaufhörlich, jedoch im abnehmenden Verhältnisse, eingesogen wird und dabei kohlensaures Gas bildet, welches die Kohle an sich behält. Dessen ungeachtet geht die Absorption des Sauerstoffgases in einem ganzen Jahre nicht weiter, als bis ungefähr zum 14fachen Volumen der Kohle.

Ist die Kohle von Feuchtigkeit durchdrungen, so vermindert sich ihr Vermögen, Gase einzusaugen, um ein Bedeutendes, so dass sie nunmehr nicht halb so viel mehr aufnehmen kann; und giesst man Wasser auf eine mit Gas gesättigte Kohle, so lässt sie einen Theil davon wieder fahren. Vom kohlensauren Gase lässt die Kohle 17 Volumina fahren, und behält nur 18 zurück; vom Sauerstoffgas giebt sie $3\frac{1}{4}$, vom Stickstoffgas $6\frac{1}{2}$, vom Wasserstoffgas $1\frac{1}{10}$ Volumina wieder von sich, das Uebrige bleibt in der feuchten Kohle zurück. Bei dieser Absorption der Gase durch die Kohlen entsteht in Folge der Verdichtung Wärme, so dass das Thermometer um mehrere Grade steigt, und diess geschieht um so merklicher, je schneller und stärker die Einsaugung vor sich geht. Wird diese Kohle unter die Luftpumpe gebracht, so giebt sie das Gas wieder von sich, es entsteht Kälte, und man kann unter der Luftpumpe eine gewöhnliche Kohle so luftfrei machen, dass sie, in ein Gas gebracht, fast eben so viel davon einsaugt, als ob sie geglüht worden wäre.

Die eingesogenen Gasarten können durch Hitze aus der Kohle wieder ausgetrieben werden, und man findet sie durch ihren Aufenthalt in der Kohlenmasse nicht im mindesten verändert. In einer dünneren Atmosphäre saugt die Kohle dem Gewicht nach eine geringere, dem Volumen nach aber eine grössere Menge Luft ein, wenn man das Volumen der Kohle mit dem Volumen der Luft in ihrem verdünnten Zustande vergleicht. So verschluckte z. B. Buchsbaumkohle bei 27 Zoll Barometerhöhe $34\frac{1}{2}$mal ihr Volumen kohlensaures Gas, bei $9\frac{3}{4}$ Zoll Barometerhöhe hingegen 69mal. Diese Eigenschaft beruht daher nicht auf chemischer Verwandtschaft, sondern ist eine mechanische Erscheinung; durch welche Kraft dieselbe aber hervorgebracht wird, ist noch nicht ausgemittelt.

Diese Eigenschaft, in den Poren Luftarten einzusaugen und zusammenzudrücken, ist aber der Kohle nicht allein eigenthümlich, sondern kommt allen porösen Körpern im All-

gemeinen zu. Jedoch erleidet sie mancherlei Veränderungen, nicht allein durch die Grösse und Anzahl der Poren, sondern auch durch die chemische Beschaffenheit des porösen Körpers, so dass ungleichartige Substanzen nicht nur überhaupt ungleiche Mengen Gas verdichten, sondern auch manche Körper gewisse Gasarten in grösseren relativen Verhältnissen, als andere Körper, condensiren; z. B. poröses Holz verdichtet, im Verhältniss seines allgemeinen Absorptions-Vermögens, mehr Wasserstoffgas als andere Körper. Die Grösse der Poren hat vielen Einfluss auf die Quantität der Absorption; zu grosse oder zu kleine Poren verhindern dieselbe gänzlich; z. B. Kohle von Kork hat so grosse Poren, dass sie gar nichts absorbirt; fichtene Kohle hat grössere Poren, als Buchsbaumkohle, und verdichtet daher kaum mehr, als halb so viel Gas, wie diese. Das Pulvern zerstört eine Menge Poren und vermindert die Absorption.

Der Graphit ist so dicht, dass er nichts condensirt. Saussure hat gefunden, dass verschiedene poröse Fossilien, z. B. Meerschaum, Klebschiefer von Menil-Montant, Asbest u. d. m., ferner verschiedene Holzarten, Wollen- und Seidenzeuche, aus welchen man die Luft unter der Luftpumpe ausgepumpt hat, Gasarten bis zu ihrem mehrfachen Volumen condensiren, jedoch in geringeren Verhältnissen, als Buchsbaumkohle, auch von einem Gase relativ mehr, als von dem anderen.

Wenn poröse Körper mit gemengten Gasarten in Berührung gebracht werden, so werden die letzteren nach dem zusammengesetzten Verhältnisse ihrer Anziehung zu dem porösen Körper von diesem eingesogen. Am besten wird diess bemerklich, wenn man eine Kohle, die schon mit einem Gase gesättigt ist, in ein anderes Gas bringt, wodurch dieses sich in die Kohle eindrängt, und einen Theil von dem vorher darin aufgenommenen Gase heraustreibt. Das Volumen der Gasart, welches durch eine andere aus der Kohle ausgetrieben wird, ist verschieden, und hängt von dem Verhältnisse ab, in welchem die beiden Gasarten in dem nicht absorbirten Rückstande sich befinden. Je grösser die Menge des austreibenden Gases ist, desto mehr treibt es auch von einem anderen Gase aus; doch kann ein Gas niemals das andere völlig austreiben. Manche Gasarten werden in Gesellschaft mit einander mehr verdichtet,

als ein einzelnes von ihnen für sich; z. B. Sauerstoff- und Wasserstoffgas, kohlensaures Gas und Sauerstoffgas; es bildet sich aber dabei nicht einmal eine theilweise Verbindung zwischen zwei solchen Gasen, sondern das Sauerstoff- und Wasserstoffgas z. B. können, ohne Spur von gebildetem Wasser zurückzulassen, durch Wärme wieder verjagt werden. Hiervon machen jedoch das Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas eine Ausnahme, die, wenn sie zusammen von Kohle eingesogen werden, nach Thénard's Versuchen, Wasser bilden und Schwefel in der Kohle absetzen.

Man hat schon längst gewusst, dass poröse und gepulverte Körper das Vermögen besitzen, selbst in trockener Luft Feuchtigkeit einzusaugen. Kohle nimmt sehr viel davon auf, und es ist bei chemischen Arbeiten oft recht schwierig, eine geglühte poröse Masse so zu wägen, dass sie nicht während des Wägens selbst in der trockensten Luft am Gewichte zunimmt. Diess wird durch das Angeführte erklärt. Die Luft enthält gasförmiges Wasser, das der poröse Körper verdichtet, und weil dasselbe leicht flüssig wird, so wird es in weit grösserer Gewichtsmenge, als permanente Gasarten, condensirt. So hat auch die Erfahrung bewiesen, dass das Gas von Alkohol und Aether in weit grösserem Verhältnisse, als z. B. kohlensaures Gas, welches permanent ist, verdichtet wird.

Diese Umstände dienen auch zur Erklärung einer von den Köhlern schon längst bemerkten Erscheinung, dass nämlich Kohle, welche an der Luft liegt, um 10 bis 20 Procent am Gewichte zunimmt. Dieser Zuwachs rührt sowohl von der atmosphärischen Luft her, welche die Kohle einsaugt und in ihren Poren zusammendrückt, als auch vom Wassergas, welches aus der Luft in Menge absorbirt und verdichtet wird. Wenn man diese Kohle erhitzt, so giebt sie Luft und Wasser wieder von sich; jedoch werden beide bei schneller Erhitzung leicht zerlegt, so dass die Gasarten, die man erhält, aus kohlensaurem Gas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Stickgas bestehen. Aus diesem Vermögen der Kohle, sowohl Luft als Wassergas zu absorbiren, ist der Umstand zu erklären, dass, wenn man Kohle unmittelbar nach dem Glühen pulverisirt, noch ehe sie also ihre Absorption beendigt hatte und diese nun nachher vor sich geht, sich das Kohlenpulver in Folge

dieser Absorption so stark erhitzt, dass Feuer darin ausbricht, wie man diess zuweilen schon auf den Pulverfabriken bei grösseren Massen, von 80 bis 100 Pfund, nach 6- bis 10-stündiger Aufbewahrung, zu beobachten Gelegenheit hatte. Eine solche Entzündung findet aber niemals statt, wenn die Kohle vor dem Pulvern einige Tage lang an der Luft gestanden und ihre Absorption beendigt hat.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit anderen Körpern.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist 76,438, und wird mit C bezeichnet. Das Doppelatom Ⓒ wiegt 152,875. In der unorganischen Natur verbindet sich jedoch der Kohlenstoff fast stets nach einfachen Atomen.

Zum *Sauerstoff* besitzt der Kohlenstoff eine grössere Verwandtschaft, als die meisten anderen brennbaren Körper; aber diese Verwandtschaft äussert sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur und bei unvermengtem Zustande des Kohlenstoffs, sondern erst bei der Glühhitze. Inzwischen ist die Entzündlichkeit der Kohle nach der Temperatur, bei welcher die Verkohlung statt fand, sehr veränderlich. Je schwächer dabei die Hitze war, um so leichter entzündlich ist die Kohle, und geschah die Verkohlung mit besonderer Vorsicht bei der niedrigsten Temperatur, die möglich war, und mit sehr jungem Holz, so kann sich die so erhaltene Kohle selbst vor dem Glühen entzünden, und von selbst, auch bei einzelnen Stücken, zu brennen fortfahren, während die glänzende Kohle von schmelzenden organischen Materien, ferner die Coaks und die sehr stark geglühte Holzkohle schwer zu entzünden sind und nur dann zu brennen fortfahren, wenn sie in Haufen zusammenliegen, und die Stücke sich gegenseitig erhitzen können. Ist dagegen Kohle fein zertheilt und mit einem andern, weniger brennbaren, Körper vermengt, so ist sie, nach Wöhler's Versuchen, viel brennbarer, als in ungemengtem Zustande, und lässt sich bei, weit unter der Glühhitze liegenden Temperaturen entzünden *). Diess scheint

*) W. vermischte bei einem Versuche sehr genau Korkfeile mit Platinsalmiak, und bei einem andern mit Grünspan, und glühte das Gemenge in einem verschlossenen Gefässe. Die erkaltete Kohle

im Ganzen eine Entzündlichkeit von derselben Natur zu sein, wie diejenige, wenn gasförmige Körper in Berührung mit Platin kommen und sich dabei entweder bei gewöhnlicher Temperatur der Luft entzünden, oder bei einem niedrigeren Wärmegrad, als sonst zu ihrer Entzündung erforderlich ist, und diese Eigenschaft haben vermuthlich alle brennbaren Körper, in welcher Aggregationsform sie auch sein mögen, gemein. Die grosse Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoffe, so wie der Umstand, dass seine Verbindungen damit gasförmig sind, macht ihn vor allen anderen Körpern geeignet, den Sauerstoff den Metalloxyden zu entziehen und sie in ihren brennbaren oder metallischen Zustand wieder herzustellen.

Die Wärmemenge, welche die Kohle beim Verbrennen entwickelt, reicht, nach den Versuchen von Despretz, hin, bei 0° Temperatur eine Quantität Eis zu schmelzen, welche das 105,066fache vom Gewicht der Kohle beträgt. Die ungleichen Kohlenarten entbinden indessen nicht dieselbe Menge Wärme beim Verbrennen. Dieser Unterschied beruht aber auf der Grösse des Raumes, in den sich die freiwerdende Wärme verbreitet, und auf der Schnelligkeit der Verbrennung, das heisst, hängt von der Wärmemenge ab, die sich in einer gegebenen Zeit auf jedem Punkt entwickelt. Darum bringen dichte Kohlen eine grössere Temperatur-Erhöhung hervor, denn sie nehmen einen geringeren Raum ein, so wie auch durch das Anblasen des Feuers die Hitze erhöht wird, weil sie sich in Folge der schnelleren Verbrennung mehr anhäuft.

Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen, unter denen einige von dem gewöhnlichen Verhalten anderer brennbarer Körper ganz abweichen. Sie gehören meist in die organische Natur und zu den Zerstörungs-Produkten in derselben. Hier werde ich mich nur bei denjenigen aufhalten, welche den Oxyden an-

---

entzündete sich zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, sie entzündete sich aber bei gelinder Erhitzung in einem offenen Gefässe über der Spirituslampe und brannte dann von selbst fort. Bei dieser Temperatur entzündete sich gewöhnliche Korkkohle nicht und verlöschte, wenn sie an einem Punkt durch unmittelbare Berührung einer Flamme entzündet war. Ebenso verhält sich die Kohle, welche nach dem Glühen von weinsaurem Ammoniak-Antimon in verschlossenem Gefässe zurückbleibt.

derer Metalloïde analog sind. Das erste und das letzte dieser Verhältnisse entsteht durch Verbrennung der Kohle, ersteres bei unvollkommenem, und letzteres bei überflüssigem Zutritte des Sauerstoffs. Wird ein gegebenes Volumen Sauerstoffgas in Kohlenoxydgas verwandelt, so verdoppelt es sich; wird es dagegen in Kohlensäure verwandelt, so bleibt es unverändert. Wenn 2 Volumen Kohlenoxydgas mit einem Volumen Sauerstoffgas verbunden werden, so entsteht kohlensaures Gas; aber von diesen drei Volumen verschwindet das eine, und das Volumen des kohlensauren Gases wird gleich dem des Kohlenoxydgases. Aus diesen Verhältnissen vermuthen wir, dass in dem Kohlenoxydgase ein Volumen Sauerstoffgas mit einem Volumen gasförmigen Kohlenstoffs verbunden sei, weil das Gas von jedem die Hälfte seines Volumens enthält, und dass in dem kohlensauren Gase zwei Volumen Sauerstoffgas und ein Volumen Kohlengas verbunden sind; wir haben auf diese Art eine Möglichkeit gefunden, das relative Gewicht vom Volumen des Kohlenstoffs in Gasform kennen zu lernen, obgleich der Kohlenstoff für sich weder geschmolzen noch verflüchtigt werden kann. Die intermediäre Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff wird Oxalsäure genannt, kommt nur in der organischen Natur vor, und kann aus organischen Materien hervorgebracht, aber nicht aus ihren Elementen unmittelbar zusammengesetzt werden. 2 Volumen Kohlenstoff sind darin mit 3 Volumen Sauerstoff verbunden. In der Pflanzenchemie wird noch von der Honigsteinsäure die Rede sein, die aus 4 Volumen Kohlenstoff und 3 Volumen Sauerstoff besteht, und bei Beschreibung der Destillationsprodukte vom Weinstein werde ich noch einer Säure des Kohlenstoffs, der Krokonsäure, erwähnen, in welcher derselbe mit noch weniger Sauerstoff als im Kohlenoxydgas verbunden ist, indem nämlich diese Säure aus 5 Volumen Kohlenstoff und 4 Volumen Sauerstoff zusammengesetzt ist. Sie steht aber so auf der Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen, dass sie mehr diesen, als jenen anzugehören scheint.

Kohlenwasserstoff. Der Kohlenstoff kann sich mit dem Wasserstoff in sehr vielen verschiedenen Verhältnissen verbinden, wovon die meisten zu den organischen Körpern gehören, und flüchtige ölartige Verbindungen bilden, wie z. B. der feste Theil im Rosenöl, das Steinöl, mehrere flüchtige Oele, die

sich bei der trockenen Destillation organischer Körper bilden, und andere, die ich in der organischen Chemie beschreiben werde. Hier sollen nur zwei Verbindungen abgehandelt werden, die beide gasförmig sind, und in die Reihe der unorganischen Körper gehören.

1) Kohlenwasserstoffgas mit dem geringsten Kohlengehalte. Bei der Destillation mancher organischen Körper kommen, ausser Wasser und brenzlichem Oele, eine Menge stinkender Gasarten zum Vorschein, welche theils aus Kohlensäure, theils aus Kohlenwasserstoffgas, und theils aus Kohlenoxydgas bestehen. Von dem kohlensauren Gase kann das Kohlenwasserstoffgas durch Umschütteln mit Kalkwasser leicht befreit, vom Kohlenoxydgas aber nur mit grosser Schwierigkeit gereinigt werden.

Wenn man Campher, Alkohol oder Aether in einer kleinen Glasretorte erhitzt, und die Dämpfe durch eine glühende Röhre von Glas, Porzellan oder Kupfer leitet, so erhält man ebenfalls ein Gemenge von diesen Gasarten, nämlich Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas. — Man erhält diese Gasart auch, wenn man schwefelfreie und trockene Steinkohle für sich destillirt, und das Gas, ehe man es aufsammelt, durch ein glühendes Rohr leitet. Es enthält jedoch stets ein wenig Kohlenoxydgas, welches bei allen diesen Versuchen erzeugt wird. Die ungleiche Menge desselben macht, dass das erhaltene Gasgemenge auch eine ungleiche Quantität Sauerstoffgas zum Verbrennen erfordert und daher auch eine ungleiche Menge Kohlensäure giebt *).

Als

*) Dieser Umstand hat verschiedene Chemiker verleitet, solche Gasgemenge als Kohlenwasserstoff-Gasarten von ungleichem Kohlenstoffgehalte zu betrachten. Man hat z. B. geglaubt, dass das Gas, welches man erhält, wenn Wasserdämpfe durch glühende Kohlen geleitet werden, Kohlenwasserstoffgas sei; es enthält aber im Gegentheil nur wenig von diesem Gas, und besteht hauptsächlich aus reinem Wasserstoffgase, welches mit Kohlenoxydgas gemengt ist. 100 Volumen-Theile desselben nehmen beim Verbrennen nur 10 Theile Sauerstoff mehr, als das reine Wasserstoffgas, also nur 60 Theile Sauerstoffgas auf, und geben doch 35 Theile kohlensaures Gas. Es besteht, nach Henry's Versuchen, aus 5 Theilen Kohlenwasserstoffgas, 25 Theilen Kohlenoxydgas und 70 Theilen reinem Wasserstoffgas. Neuerdings sind diese unrichtigen Vorstellungen noch

Als die beste bis jetzt bekannte Art, dieses Gas zu erhalten, wird folgendes Verfahren angegeben. In stehenden Wassern, die sich in lockerem, sumpfigen Boden befinden, und in welchen dieses Gas durch die Zerstörung organischer Körper gebildet wird, stürzt man eine mit Wasser gefüllte Flasche um, in deren Mündung ein weiter Trichter befestiget ist, und rührt dann mit einem Stocke den Boden auf, wodurch Luftblasen emporsteigen, die man mittelst des, gerade über der aufgerührten Stelle gehaltenen Trichters auffängt und in die Flasche steigen lässt. Diess setzt man an mehreren Stellen fort, bis die Flasche gefüllt ist, und schüttelt dann das Gas mit Kalkwasser um, damit es von der Kohlensäure befreit werde. Gewöhnlich enthält es ausserdem auch noch etwas atmosphärische Luft.

Das Kohlenwasserstoffgas besitzt einen unangenehmen Geruch, ist schwerer als reines Wasserstoffgas, aber leichter als atmosphärische Luft. Sein eigenthümliches Gewicht verhält sich zu dem der letztern wie 0,5589 : 1,000.

Sein Vermögen, das Licht zu brechen, verhält sich gegen das Brechungs-Vermögen der Luft = 2,0927 : 1,000. 100 Maass-Theile Kohlenwasserstoffgas erfordern zu ihrer völligen Verbrennung 200 Theile Sauerstoffgas, und geben dabei 100 Theile Kohlensäuregas und ein wenig Wasser. Es besteht sonach aus 75,17 Theilen Kohlenstoff und 24,83 Theilen Wasserstoff, oder aus einem Volumen gasförmigen Kohlenstoffs und 4 Volumen Wasserstoffgas, zur Hälfte vom Volumen des letzteren oder $\frac{2}{5}$ vom ganzen Volumen des Gases condensirt, so dass von 5 einfachen Volumen nur 2 von der Verbindung entstehen. Seine Zusammensetzung kann mit CH^2 ausgedrückt werden. Es brennt mit einer schwachen blauen Flamme, die nicht leuchtet. Durch wiederholte elektrische Schläge wird es zerlegt, setzt dabei seinen Kohlenstoff ab, und zuletzt bleibt ein doppeltes Volumen Wasserstoffgas zurück. Dieselbe Zerlegung erleidet dasselbe, wenn man es durch ein

---

mehr berichtigt worden, seitdem man gefunden hat, dass das Kohlenoxydgas vom Kalium zerlegt wird, dass dabei Kali, mit Kohle gemengt, entsteht und das Gas condensirt wird. Auf diese Weise kann man dieses Gas stets vom Kohlenwasserstoffgase scheiden, weil letzteres von jenem brennbaren Metalle nicht angegriffen wird.

stark glühendes Rohr öfters hin- und herstreichen lässt. Im Wasser ist es schwer löslich; 14 Cubikzoll Wasser nehmen nur 1 Cubz. davon auf. Es verbindet sich weder mit Alkalien, noch mit Erden, schlägt die Metallsalze nicht nieder, und zeigt keine Eigenschaften einer Säure.

Dieses Kohlenwasserstoffgas kommt oft in Steinkohlenflötzen, und zwar in einem sehr zusammengedrückten Zustande, in den Klüften derselben eingeschlossen, vor. Wenn man beim Arbeiten in Steinkohlengruben solchen Klüften nahe kommt, so öffnen sie sich und das Gas fängt an heraus zu strömen, um sich mit der Atmosphäre in's Gleichgewicht zu setzen, was oft mehrere Wochen dauern kann. Das Gas hat an sich keinen gefährlichen Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter; allein, wenn es sich bis auf einen gewissen Grad mit der atmosphärischen Luft vermischt hat, wird es durch die Lampen der Arbeiter entzündet, explodirt mit grosser Heftigkeit und tödtet die Arbeiter. Davy hat inzwischen ein Mittel entdeckt, solchen Unglücksfällen vorzubeugen, welches darin besteht, dass man die Flamme der Lampe mit einem dichten Gewebe von Messingdrath umgiebt. Ist das Gas explodirend, so entsteht zwar innerhalb des Drathgewebes eine Explosion; allein, weil das Gas vom Metalle abgekühlt wird, kann sich die Entzündung dem Gase ausserhalb des Gewebes nicht mittheilen. Die nähere Beschreibung dieser merkwürdigen Entdeckung wird man im letzten Theile dieses Lehrbuchs unter dem Artikel Lampe finden.

2) Kohlenwasserstoffgas mit dem grösseren Kohlengehalt (ölbildendes Gas). Man erhält dieses Gas, wenn man in einer, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Retorte 1 Gewichtstheil Alkohol mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt, und die alsbald eintretende Gasentwickelung durch gelindes Erwärmen des Gemisches unterstützt. Das Gas entwickelt sich in grosser Menge; gewöhnlich aber ist es mit schwefligsaurem Gas verunreinigt, von dem man es befreit erhält, wenn man es mit Kalkwasser schüttelt, oder vor dem Aufsammeln durch ein Gemenge von Wasser und gelöschtem Kalk (Kalkmilch) leitet. Nach J. Davy soll es ausserdem gewöhnlich noch 10 pCt. und darüber Kohlenoxydgas enthalten, eine Angabe, die näher geprüft zu werden verdient. Den innern Vorgang bei dieser gegensei-

tigen Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol, in Folge deren sich das Gas entwickelt, werde ich bei der Geschichte der Aetherarten später auseinandersetzen.

Das ölbildende Gas ist beinahe so schwer wie die atmosphärische Luft; die specifischen Gewichte beider verhalten sich, nach Saussure, wie 0,9852 : 1,000. Nach der Zusammensetzung berechnet, würde dieses Gas 0,9804 spec. Gew. haben. Sein Lichtbrechungs-Vermögen verhält sich zu dem der Luft = 1,8186 : 1,0000.

Lässt man es in die atmosphärische Luft ausströmen, und entzündet es, so verbrennt es mit hellerer Flamme, als Kerzen- oder Lampenlicht, und man sieht aus der Aehnlichkeit seiner Flamme mit der eines brennenden Lichts, dass es vornehmlich die Bildung dieses Gases im Dochte des brennenden Lichts ist, welche die leuchtende Flamme desselben verursacht, wie weiter unten, bei Erklärung des Verbrennens in atmosphärischer Luft, näher gezeigt werden wird.

Vermischt man dieses Gas mit seinem dreifachen Volumen Sauerstoffgas und verbrennt es damit, so erhält man ein doppeltes Volumen kohlensaures Gas und ein wenig Wasser. Allein diese Verdoppelung des Volumens ist mit einer so gewaltsamen Explosion verbunden, dass die stärksten Röhren, die man dazu angewandt hat, stets mit Heftigkeit zersprengt worden sind. Will man daher die Produkte der Verbrennung des Gases bestimmen, so muss diess auf eine andere Weise geschehen.

Dieses Gas besteht aus 14,16 Theilen Wasserstoff und 85,84 Th. Kohlenstoff, und der Wasserstoff ist darin mit doppelt so viel Kohle, als im vorhergehenden Gase, verbunden, d. h. es besteht aus einem Volumen Kohlenstoffgas und 2 Volumen Wasserstoffgas, von 3 Volumen zu einem condensirt. Seine Zusammensetzung wird durch $C\overline{H}$ ausgedrückt.

Wie das vorhergehende wird auch dieses Kohlenwasserstoffgas durch schnell auf einander folgende elektrische Schläge zerlegt; der Wasserstoff wird frei, der Kohlenstoff aber niedergeschlagen, wobei sich das Volumen des Gases verdoppelt. Wenn ein Strom dieses Gases in die Luft auf Platinschwamm bläst, so entzündet es sich, wenn das Platin 300° Temperatur hat, nach Thénard's und Dulong's Versuchen.

Es wird leichter, als das vorhergehende, im Wasser aufgelöst; 100 Cubikzoll Wasser nehmen 15,3 Cubikzoll Gas auf. Es kann lange unverändert aufbewahrt werden, und wird durch Säuren, Alkalien oder Phosphor nicht verändert.

Wird dieses Gas durch eine glühende Röhre geleitet, so erhält man Wasserstoffgas, und in der Röhre setzt sich schwarze Kohle ab. Lässt man es durch eine Röhre mit geschmolzenem Schwefel gehen, so löst sich der Schwefel im Wasserstoff auf, bildet Schwefelwasserstoffgas, und die Kohle schlägt sich auf dem ungelösten Schwefel nieder, welcher davon schwarz wird. Wenn Dämpfe von Alkohol, Aether, und insbesondere von Campher, durch glühende Röhren von Steingut oder durch Glasröhren geleitet werden, in welche Thon, Alaun oder Quarz eingelegt worden ist, so erhält man, neben dem zuerst beschriebenen Kohlenwasserstoffgase, auch eine kleine Menge von diesem.

Dieses Gas hat den technischen Namen ölbildendes Gas wegen seines Verhaltens zu Chlor erhalten, womit es sich condensirt und eine ölartige, oder richtiger, ätherartige Flüssigkeit bildet, welche den Namen Chloräther erhalten hat. Eben so verbindet sich dieses Gas mit dem Brom zu einer leicht schmelzbaren, und mit dem Jod zu einer festen ätherartigen Substanz, welche ich unter den Aetherarten in der organischen Chemie beschreiben werde.

Man bedient sich der Eigenschaft des Chlorgases, sich mit diesem zweiten Kohlenwasserstoffgas schnell zu condensiren, um dessen Gegenwart zu entdecken und dessen Menge in Gasgemengen zu bestimmen. Zu diesem Endzweck sammelt man reines Chlorgas über Wasser in einer graduirten Glasröhre auf, über welche man eine Röhre von Pappe überschieben kann, um den Zutritt des Lichts zu verhindern. Hierauf lässt man ein dem Chlorgase gleiches Volumen der zu prüfenden und zuvor in einer andern graduirten Glasröhre abgemessenen Gasart ein, und lässt das Gemenge zehn Minuten lang so stehen, worauf aller Chloräther gebildet ist. Bei Feuerlicht braucht man das Gemenge nicht mit der undurchsichtigen Röhre zu bedecken. Nachdem sich der Chloräther abgesetzt hat, setzt man das Gemenge dem Tageslichte aus, wodurch das Kohlenwasserstoffgas mit dem geringeren Kohlengehalt condensirt und Kohlensäure- und Chlorwasserstoff-

säuregas gebildet wird. Diese Prüfung scheint leicht zu sein, sie hat aber bei der Ausführung Schwierigkeiten, die bewirken, dass sie nie vollkommen genau werden kann. Denn macht man den Versuch über reinem Wasser, so wird hiervon ein Theil Chlorgas absorbirt, und dieses kommt nun als Chloräther in Rechnung, und stellt man ihn über Wasser an, das mit Chlor gesättigt ist, so bildet sich beim Durchgange des ölbildenden Gases durch dasselbe ein Antheil Chloräther, der nicht mit in Rechnung kommt. Zugleich muss man mit in Anschlag bringen, dass der Chloräther durch seine Flüchtigkeit eine Portion Chloräthergas in der Röhre bildet, welches bei + 9°,3 eine 62,6 Millimeter hohe Quecksilbersäule tragen kann. Nachdem man deshalb seine Correction gemacht hat, betrachtet man die Hälfte des verschwundenen Gases als ölbildendes Gas.

Das ölbildende Gas wird, nach Despretz, von Chlorschwefel aufgesogen, und bildet damit eine dicke, unangenehm riechende Flüssigkeit, die weniger flüchtig ist als Wasser.

Bevor ich den Abschnitt von diesen beiden Gasen verlasse, habe ich noch in der Kürze einige Worte über ihre technische Anwendung, nämlich über ihre Benutzung als Leuchtmaterial bei der sogenannten Gasbeleuchtung, zu erwähnen, welche sich in neuerer Zeit sehr ausgebildet hat, und besonders in England zu einem hohen Grade von Vollkommenheit gelangt ist. Zu diesem Behufe werden sie aus Steinkohlen gewonnen, indem man dieselben in eignen gusseisernen Cylindern bis zum Rothglühen erhitzt. Das sich entwickelnde Gas wird, nachdem es den zugleich erzeugten Theer abgesetzt hat, durch ein Gemenge von Kalk und Wasser geleitet, um es von Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäuregas zu befreien.

Das übrig bleibende Gas ist nun ein Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffarten mit etwas Kohlenoxydgas, und seine leuchtende Eigenschaft beim Verbrennen hängt einzig und allein von der Menge des darin enthaltenen ölbildenden Gases ab. Dieses Gasgemenge wird in grossen Gasbehältern aus Eisenblech über Wasser aufgesammelt, aus welchen es dann durch einen ganz gelinden Druck, von etwa $\frac{3}{4}$ Zoll Wasserhöhe, durch luftdichte Röhren zu der Stelle geleitet

wird, wo es angezündet werden und brennen soll, und die oft sehr weit entlegen sein kann. Das Verfahren, die bei der Destillation organischer Stoffe sich entwickelnden Gasarten zu benutzen, wurde im Grossen zuerst von dem Franzosen Lebon angewandt, welcher seine Vorrichtung dazu eine Thermolampe nannte. Er entwickelte die Gasarten aus Holz. Der Engländer Murdoch nahm dazu Steinkohle statt des Holzes, die mehr leuchtendes Gas und bei der Destillation weniger stinkende Nebenprodukte giebt.

Da Oele, Talg und Harz mehr ölbildendes Gas als andere Körper liefern, so hat der Engländer Taylor einen Apparat erfunden, der so eingerichtet ist, dass schlechtes, zum Brennen in Lampen untaugliches Oel tropfenweise in ein schwach glühendes Rohr von Gusseisen fliesst und hier zerlegt wird, aus welchem dann das Gas in einen Behälter geleitet wird, und nachher, unter ähnlichen Vorrichtungen, wie das Steinkohlengas, angezündet werden kann. Schwartz hat in Schweden zu demselben Endzwecke den Gebrauch von Pechöl eingeführt, einer Art von brenzlichem Oel, welches man beim Einkochen des Theeres zu Pech erhält, und welches zuvor fast ohne alle Anwendung war. Es giebt fast eben so viel Licht, wie fette Oele, und kostet nur sehr wenig. Man hat sogar angefangen, zu demselben Zwecke mit grossem Vortheile den Theer selbst anzuwenden.

Henry hat gezeigt, dass die verschiedenen Steinkohlenarten auch verschiedene Mengen ölbildendes Gas geben, und daher für die Gasbeleuchtung nicht von gleicher Brauchbarkeit sind, indem z. B. die englische Cannel-Kohle $\frac{1}{3}$ mehr Licht, als die gewöhnliche Steinkohle, giebt. Im Anfange der Arbeit erhält man ein grösseres Verhältniss von ölbildendem Gase, als gegen das Ende, weil das Gas bei höherer Temperatur seinen Kohlenstoff bis zu einem gewissen Grade verliert. Die Menge des ölbildenden Gases macht bei der Cannel-Kohle anfangs 16 Procent von dem Volumen des Gases aus, zuletzt aber nur 6 bis 4 Procent. Die gewöhnliche Steinkohle giebt anfangs 10 Procent, nachher nur noch 2 Procent und zuletzt gar kein ölbildendes Gas mehr. Die Anwendung des Oels zur Gasbeleuchtung scheint den Vortheil mit sich zu führen, dass es ganz in der Macht des Arbeitenden steht, durch Anwendung eines heftigen oder geringeren Hitz-

grades die grösste Menge ölbildendes Gas hervorzubringen. Glüht die Eisenröhre, worin das Oel zersetzt wird, nur dunkelroth, so wird nur wenig Gas gebildet, aber sehr viel brenzliches Oel; ist sie dagegen weissglühend, so wird meist nur das erste Kohlenwasserstoffgas gebildet. Bei einer gleichförmigen Rothglühhitze giebt das Oel das meiste leuchtende Kohlenwasserstoffgas, welches dann $\frac{1}{3}$ vom Volumen der entwickelten Gase beträgt; indess rechnet man im Allgemeinen nur auf $\frac{1}{4}$ ölbildendes Gas im Gase von Oel. Diese Menge wird auch im Gase von Pechöl erhalten, und nach Schwartz's Erfahrung bleibt das Gas von gleicher Beschaffenheit, bei welcher Temperatur auch das Pechöl zersetzt werde. — Da in allen diesen Gasgemengen das ölbildende Gas das hauptsächlich leuchtende ist, so bestimmt man, nach Fyfe's Angabe, ihren relativen Werth, hinsichtlich ihrer leuchtenden Kraft, nach der verschiedenen Volumenverminderung, welche sie durch Chlorgas erleiden.

Pfaff hat gefunden, dass diese brennbaren Gasarten, wenn man sie mit ihrem 2- bis $2\frac{1}{4}$fachen Volumen Sauerstoffgas mischt, im Newmann'schen Gebläse noch mit grösserem Vortheile, als reines Wasserstoffgas, gebraucht werden können, weil sie eine noch höhere Temperatur hervorbringen und eine grössere Menge von Knallgas auf einmal angewendet werden kann, indem diese Gasarten weniger leicht entzündlich sind, als das reine Wasserstoffgas, und daher, ohne Gefahr einer Explosion, ein weiteres Ausmündungsrohr gebraucht werden kann.

Stickstoff und Kohlenstoff.

Der Kohlenstoff verbindet sich nicht unmittelbar mit dem Stickstoff, aber im Entstehungs-Zustande geht die Vereinigung ganz leicht vor sich. In der organischen Natur kommt Stickstoff, mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verbunden, vor und macht den grösseren Theil der thierischen Materien aus. Werden diese getrocknet und dann in verschlossenen Gefässen durch Glühen zersetzt, so bleibt ein Theil des Stickstoffs in Verbindung mit der Kohle, und nach verschiedenen Verfahrungsarten kann man Verbindungen von verschiedenem Stickstoffgehalte hervorbringen. Unter diesen ist jedoch nur eine

als eine richtig proportionirte bekannt und vollständig untersucht, nämlich:

Das Cyan. Es wurde 1814 von Gay-Lussac entdeckt und untersucht. Er nannte es *Cyanogene* (von κυανος, blau), weil es mit Eisen das Berlinerblau erzeugt, welcher Name im Deutschen zu Cyan abgekürzt worden ist.

Um Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse, worin sie Cyan bilden, verbunden zu erhalten, vermengt man getrocknete thierische Materien, z. B. getrocknetes Blut, Horn, Klauen u. dergl., mit kohlensaurem Kali, und glüht sie zusammen, bis alle flüchtigen Theile ausgetrieben sind. Hierbei wird das Kali von der Kohle zu Kalium reducirt und ein anderer Theil Kohle bildet mit dem Stickstoff Cyan, welches sich mit dem Kalium zu Cyankalium verbindet, bei dessen Beschreibung weiter unten die Einzelnheiten dieser Operation angeführt werden. Vom Kalium kann das Cyan durch doppelte Zersetzung, wie man es nennt, auf andere Metalle übertragen werden. Gewöhnlich überträgt man es zuerst auf Eisen, mit dem es das Berlinerblau giebt, eine im Handel allgemein vorkommende Malerfarbe. Will man Cyan in isolirter Form haben, so überträgt man es vom Berlinerblau auf Quecksilber auf die Weise, dass man Quecksilberoxyd mit Berlinerblau und Wasser digerirt, wobei sich das Eisen mit dem Sauerstoffe des Oxydes zu Eisenoxyd, und das Quecksilber mit dem Cyan zu Cyanquecksilber verbindet, welches sich mit Wasser auflöst, und hierauf beim Verdampfen des Wassers in Krystallen erhalten wird. Um diese Verbindung vollkommen rein zu erhalten, muss man indess einige Vorsichtsmaassregeln beobachten, die ich bei der Beschreibung des Cyanquecksilbers auseinandersetzen will.

Das Cyan erhält man aus reinem, vollkommen trockenem Cyanquecksilber, indem man es in einer kleinen Glasretorte über einer Spirituslampe erhitzt. Durch die Hitze werden Cyan und Quecksilber von einander getrennt, gleich wie Sauerstoff und Quecksilber beim Erhitzen von Quecksilberoxyd. Das Quecksilber nimmt Metallform an, und das Cyan geht als Gas weg und kann aufgefangen werden. Da es in Wasser löslich ist, so muss man es über Quecksilber auffangen. Ist das Cyanquecksilber, dessen man sich

bedient, entweder feucht oder enthält es Quecksilberoxyd (mit welchem es sich chemisch verbinden kann), so erhält man ein durch Kohlensäuregas und Cyanwasserstoffgas sehr verunreinigtes Cyangas. Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, so findet man das Quecksilber gewöhnlich in der Wölbung oder dem Halse der Retorte metallisch angesammelt. Auf dem Boden der Retorte sollte nun eigentlich nichts mehr sein; aber gewöhnlich bleibt eine kohlenartige Materie zurück; sie ist aber nicht reine Kohle, sondern enthält noch Stickstoff, wie weiter unten noch näher erörtert wird. Stets wird auch ein kleiner Theil Cyanquecksilber unzersetzt sublimirt.

Das Cyangas gehört zu der Klasse gasförmiger Körper, welche wir coërcible nennen. Bei einem Drucke von $3\frac{2}{3}$ bis 4 Atmosphären wird es zu einem farbenlosen Liquidum condensirt, welches sich noch bei — 18° flüssig erhält, und welches das Licht weniger bricht als Wasser. Sein spec. Gewicht ist ungefähr 0,9, es schwimmt also auf Wasser, wovon es nicht in bedeutendem Grade aufgelöst zu werden scheint. Flüssiges Cyan wird am leichtesten erhalten, wenn man in eine in einen Winkel gebogene und an dem einen Ende verschlossene Glasröhre Cyanquecksilber legt, und dann das offene Ende zuschmilzt. Hierauf erhitzt man das Ende, wo das Cyanquecksilber liegt, über einer Spirituslampe, und kühlt das andere ab, wobei das Cyan condensirt wird. Oeffnet man dann die Röhre, so verdampft das Cyan schnell unter Kälte-Erzeugung, aber ohne Explosion. —

Das Cyangas ist farblos, hat einen starken, durchdringenden, schwer zu beschreibenden Geruch, der einen eigenen stechenden Reiz im vordern Theile der Nase und ein eigenes Gefühl in den Augen hervorbringt. Sein specifisches Gewicht ist 1,8064. In Glas- oder Porzellangefässen kann es eine sehr hohe Temperatur ertragen, ohne zersetzt zu werden. Wasser nimmt davon $4\frac{1}{2}$mal und Alkohol bis 23mal sein Volumen auf. Beide Auflösungen färben sich allmählig braun und setzen eine schwarze oder schwarzbraune Materie ab. Es ist auch in Aether und Terpenthinöl auflöslich. Vom elektrischen Funken wird es, nach Davy's Versuchen, allmählig zersetzt, unter Absatz von Kohle und ohne Volumen-

Veränderung. Ueber weissglühendes Eisen geleitet, wird es ebenfalls zersetzt, es wird Stickgas frei und Kohle setzt sich auf das Eisen ab. Es kann entzündet werden und brennt dann mit bläulicher, mit Purpurroth gemengter Flamme. Mit Sauerstoffgas gemengt, kann es durch den elektrischen Funken entzündet werden und explodirt dann in verschlossenen Gefässen. Cyangas und Sauerstoffgas, mit einander vermengt, verbinden sich nicht, nach Wöhler's Versuchen, in Berührung mit Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur; wird aber heisser, jedoch nicht glühender Platinschwamm in einen Strom von Cyangas in atmosphärischer Luft gebracht, so fängt der Schwamm an zu glühen, was so lange dauert, als er noch mit Cyan in Berührung ist. Wird Cyangas über ein glühendes Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd, geleitet, so wird es in ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Stickgas verwandelt, wovon ersteres dem Volumen nach gerade zweimal so viel beträgt als letzteres. Da das Kohlensäuregas die Hälfte von seinem Volumen Kohlenstoff enthält, so besteht das Cyangas aus einem Volumen gasförmigen Kohlenstoffs und einem Volumen Stickgas. Aus dem specifischen Gewichte des Gases findet man, dass diese zu einem Volumen condensirt sind. Dem Gewichte nach besteht es in 100 Theilen aus 45,94 Kohlenstoff und 54,06 Stickstoff.

Das Atomgewicht des Cyans ist 164,956. Am richtigsten wäre es, dasselbe mit NC zu bezeichnen, dem Zeichen für die Atome des Kohlenstoffs und Stickstoffs; allein es ist bequemer, ein eignes Zeichen dafür zu gebrauchen, wozu wir Cy wählen wollen. Gleich den einfachen Salzbildern verbindet es sich mit andern Körpern vorzugsweise in Doppelatomen. Cy wiegt 329,912, und enthält 2 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Stickstoff.

Das Cyan wird auf nassem Wege von oxydirenden Flüssigkeiten zersetzt, z. B. schwefelsaures Manganoxyd wird zu Manganoxydulsalz reducirt, wobei das Gas in ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Stickgas verwandelt wird. Auflösungen von Alkalien und alkalischen Erden zersetzen es ebenfalls, indem sie es aufnehmen, und bekommen davon eine braune Farbe.

Das Cyan gehört zu der Klasse von Körpern, welche wir Salzbilder nennen. Es verbindet sich zwar nicht unmit-

telbar mit den meisten Metallen, weil seine Affinitäten nur schwach sind, aber einmal mit ihnen vereinigt, ist die Verbindung ein Salz. Wird Kalium in Cyangas erhitzt, so entzündet es sich und brennt, und die Verbindung ist Cyankalium, gleichwie das Produkt der Verbrennung des Kaliums in Chlorgas Chlorkalium ist. Beide sind in Wasser lösliche Salze, und das Cyanquecksilber, welches zur Darstellung des Cyans angewandt wird, hat so viele Aehnlichkeit mit den Salzen, welche das Oxyd des Quecksilbers bildet, dass man es lange für ein solches hielt. Erhitzt man Platin, Gold oder Kupfer in Cyangas, so zeigen sie selbst in der Glühhitze keine Wirkung darauf; allein durch Austauschung können sie auf nassem Wege mit Cyan verbunden werden, wie ich später zeigen werde.

Das Cyan bildet 2 Säuren mit Sauerstoff und eine mit Wasserstoff; aber mit keinem von beiden kann es unmittelbar verbunden werden. Die Cyansäure kann selbst nicht für sich in Berührung mit Wasser bestehen; sie wird aber gebildet, wenn ein Cyanmetall, vorzüglich Cyankalium, mit Mangansuperoxyd vermengt und zum anfangenden Glühen erhitzt wird, wodurch cyansaures Kali entsteht. Wird Cyangas über glühendes kohlensaures Kali geleitet, so wird dieses in ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali verwandelt. Wenn Cyangas von einer Auflösung von kaustischem Kali absorbirt wird, so geht zwar dasselbe vor sich, aber die Gegenwart des Wassers veranlasst zugleich noch eine andere Einwirkung auf das Cyan, welches theilweise zersetzt wird, indem sich die Flüssigkeit braun, und zuletzt schwarz färbt und eine schwarzbraune Materie absetzt. Die Cyansäure kann isolirt dargestellt werden. Ihre nähere Beschreibung folgt unter den Sauerstoffsäuren.

Mit Wasserstoffgas verbindet sich Cyan weder durch Druck, noch durch den elektrischen Funken; werden aber Cyanmetalle mit einer Säure behandelt, so oxydirt sich das Metall auf Kosten des Wassers, und das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoff. Die Verbindung wird Blausäure, Cyanwasserstoffsäure genannt, und ist ein sehr flüchtiges Liquidum, dessen nähere Beschreibung unter den Wasserstoffsäuren folgt.

Cyan verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit

Schwefel, und alle diese Verbindungen sind Salzbilder; sie können aber nicht durch Erhitzung des Schwefels mit Cyangas gebildet werden. Man bekommt sie aber in Verbindung mit Kalium, wenn Schwefelkalium auf Cyangas einwirkt, oder Cyankalium mit Schwefel geschmolzen wird. Bei den Wasserstoffsäuren folgt darüber das Nähere.

Gleich wie sich die einfachen Salzbilder unter einander vereinigen, verbindet sich auch das Cyan mit ihnen. Die daraus entspringenden Körper sind alle mehr oder weniger giftig, und bei ihrer Darstellung hat man daher mit Vorsicht zu verfahren.

Chlorcyan. Das Chlor verbindet sich mit dem Cyan. Auf verschiedenen Wegen kann man zwei verschiedene Verbindungen erhalten, von denen die eine bei mittlerer Lufttemperatur ein leicht coërcibles Gas, die andere dagegen ein fester Körper ist. Die letztere ist von Serullas entdeckt worden, dem man auch die bestimmtere Kenntniss der ersteren zu danken hat. Er nahm anfangs in der festen Verbindung einen doppelt so grossen Chlorgehalt an, als in der gasförmigen, allein später fand er, dass der Chlorgehalt in beiden gleich ist, dass sie also isomerische Modificationen einer und derselben Zusammensetzungsart sind.

Das flüchtige Chlorcyan hatte schon Berthollet beobachtet, welcher dasselbe oxydirte Blausäure nannte. Gay-Lussac zeigte später, dass es aus gleichen Volumen Chlor und Cyan bestehe, und seine Darstellungsweise, so wie mehrere seiner Eigenschaften sind neuerlich von Serullas beschrieben worden. Um es darzustellen, verfährt man folgendermaassen: Man füllt eine grosse Glasflasche mit Chlorgas und schüttet alsdann gepulvertes und feuchtes Cyanquecksilber hinein, und zwar $1\frac{1}{2}$ Gramm auf jede 10 Cubikzoll Gas. Nachdem man die Flasche verschlossen hat, lässt man sie 10 bis 12 Stunden lang an einem dunklen Orte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das Chlor mit dem Quecksilber und mit dem Cyan verbunden, und das entstandene gasförmige Chlorcyan nimmt nun die Stelle des Chlorgases ein. Alsdann kühlt man die Flasche künstlich bis unter — 18° ab, bei welcher Temperatur das Chlorcyan sich verdichtet und feste Gestalt annimmt. Nun füllt man die Flasche mit Quecksilber an, welches ebenfalls bis unter — 18° abgekühlt sein muss,

versieht sie mittelst eines durchbohrten Korkes mit einer Gasleitungsröhre und verbindet diese, wie Fig. 13 Taf. II., mit einem mit Chlorcalciumstücken gefüllten Rohr, durch welches das aus der Flasche sich entwickelnde Gas hindurchstreichen muss. Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist, lässt man das Quecksilber sich allmählig erwärmen, wobei das Chlorcyan wieder gasförmig wird und in der Quecksilberwanne aufgefangen werden kann. Indem es durch das Chlorcalcium geht, wird es vom Wasser befreit. Das Füllen der Flasche mit kaltem Quecksilber hat zum Zweck, sowohl die atmosphärische Luft als das überschüssige Chlorgas auszutreiben.

Serullas hat späterhin diese Darstellungs-Methode in der Art vereinfacht, dass er, nachdem das Chlorcyangas bis zur Krystallisation abgekühlt worden ist, etwas Wasser hinzugiesst, so dass es ungefähr $\frac{1}{25}$ oder etwas mehr vom ursprünglichen Volumen des Chlorcyangases beträgt. Dadurch schmelzen die Krystalle und lösen sich auf. Diese Flüssigkeit wird nun aus einer kleinen Retorte destillirt und die Gase durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, welche zur Aufnahme des Wassers eine kleine Erweiterung hat, in eine künstlich abgekühlte Flasche geleitet. Bei gelindem Erwärmen der Retorte entweicht das Gas mit Aufbrausen, wird durch das Chlorcalcium vom Wasser befreit, und verdichtet sich in der abgekühlten Flasche zu einer Flüssigkeit, die bald erstarrt. Wird die Flasche gut verschlossen und der Pfropf festgebunden, so lässt sich auf diese Weise das Chlorcyan aufbewahren; man kann sie aber nicht öffnen, ohne dass der ganze Inhalt mit Explosion entweicht, wenn man sie nicht zuvor unter -12° abgekühlt hat. Giesst man vor dem Verschliessen ganz wenig Wasser hinein, so wird die Masse weniger flüchtig und scheidet sich in zwei Lagen, von denen die eine ein mit Chlorcyan gesättigtes Wasser ist, und die andere, schwerere, eine chemische Verbindung von Wasser mit Chlorcyan zu sein scheint. Die Flasche kann nun bei gewöhnlicher Lufttemperatur ohne grossen Verlust geöffnet werden.

Das Chlorcyan ist ein sehr coërcibles Gas. Es ist farblos, besitzt einen unerträglich heftigen Geruch, reizt die Augen zum Thränen und verursacht auf, von Epidermis entblössten Stellen der Haut Schmerzen. Bei -18° condensirt es sich

und krystallisirt in langen prismatischen Nadeln, die bei dieser Temperatur so gut wie geruchlos sind. Bei — 15° schmilzt es und wird liquid; bei — 12° siedet es; bei + 20° braucht es einen Druck von vier Atmosphären, um sich zu condensiren, und bildet dann ein farbloses, klares Liquidum. Lässt man Chlorcyangas in eine, an dem einen Ende zugeschmolzene, und an dem offnen Ende etwas ausgezogene Glasröhre treten, indem man das offne Ende in ein mit diesem Gase angefülltes Gefäss taucht und dabei die Röhre selbst bis unter — 20° abkühlt, so verdichtet sich das Gas darin und man kann sie nun zuschmelzen. Wenn man sie alsdann erwärmt, erhält man das Chlorcyan, zufolge des von ihm selbst ausgeübten Drucks, in liquider Gestalt. — Wasser absorbirt sein 25faches Volumen von diesem Gas; beim Kochen entweicht es wieder daraus, ohne eine Veränderung erlitten zu haben. Die Auflösung röthet nicht Lackmus und fällt nicht die Silbersalze; sie lässt sich ohne Zersetzung lange aufbewahren. Alkohol absorbirt sein 100-, und Aether sein 50faches Volumen Chlorcyangas. Von den Salzbasen wird es zersetzt, unter Zerstörung des Cyans. Das Chlorcyangas hat die Eigenschaft, die Eisenoxydulsalze grün zu färben. Zur Hervorbringung dieser Reaction bringt man Chlorcyan in eine Eisenoxydul-Auflösung, und fügt alsdann etwas Alkali hinzu. Letzteres darf man nicht vorher zusetzen, weil sonst das Chlorcyan zersetzt wird. Dasselbe besteht in 100 Theilen aus 57,29 Chlor und 42,71 Cyan, nämlich aus gleichen Volumen seiner Bestandtheile.

Setzt man bei der Bereitung des Chlorcyans die Flasche dem Sonnenlichte aus, so bildet sich eine, von der eben beschriebenen verschiedene Verbindung. Diese ist nicht gasförmig, sondern ein ölartiges, gelbes, schweres Liquidum. Am besten erhält man es, wenn man, unter gleichzeitigem Einfluss eines starken Sonnenlichts, eine concentrirte Auflösung von Cyanquecksilber der Einwirkung von Chlorgas aussetzt, wobei es sich unter der Flüssigkeit ansammelt. Dieser gelbe, ölartige Körper besitzt den Geruch des Chlorcyans; in Wasser ist er unlöslich, aber löslich in Alkohol. Giesst man in die letztere Auflösung Wasser, so schlägt sich ein krystallinischer, campherartiger Körper nieder, indem der ölartige Körper zersetzt wird, und es entwickelt sich ein

Gasgemenge, welches aus $\frac{3}{4}$ Stickgas und $\frac{1}{4}$ Kohlensäuregas besteht. Auch Wasser allein, ohne Alkohol, bewirkt dieselbe Veränderung, jedoch viel langsamer. Die Natur dieses ölartigen Körpers ist noch wenig ausgemittelt. Er entsteht auch, wenn man ein Gemenge von feuchtem Chlorgas mit feuchtem Chlorcyangas dem Sonnenlicht aussetzt; allein alsdann bildet sich noch ein anderer fester und harter Körper, der einen aromatischen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol ist, und dessen Zusammensetzung man nicht kennt. Setzt man ein feuchtes Gemenge von Cyanwasserstoffgas und überschüssigem Chlorgas dem Sonnenlicht aus, so bildet sich ebenfalls ein anderer fester, in Wasser unlöslicher Körper, der unangenehm riecht, an der Luft Chlorwasserstoffsäure ausdunstet, und dessen Zusammensetzung eben so wenig bekannt ist.

Das feste Chlorcyan ist von Serullas entdeckt worden, der es Cyanchlorid nannte. Um es darzustellen, leitet man in eine Flasche von etwas mehr als 1 Litre Inhalt wohl getrocknetes Chlorgas, bis alle atm. Luft ausgetrieben ist, und schüttet dann einen Gramm wasserfreie Cyanwasserstoffsäure hinein. Nachdem man die Flasche verschlossen hat, setzt man sie einige Tage lang dem Sonnenlicht aus. Das Chlor verwandelt sich unterdessen in Chlorwasserstoffsäuregas und auf der inneren Fläche des Gefässes setzt sich das Chlorcyan in Krystallen an. Eine zu grosse Menge Cyanwasserstoffsäure veranlasst die Entstehung einer dunkelrothen, talgartigen Masse, welche von einer grösseren Menge Chlor in Chlorcyan verwandelt wird. Durch Einblasen von trockner Luft treibt man aus der Flasche das Chlorwasserstoffsäuregas aus; alsdann bringt man ein wenig Wasser und kleine Glasstückchen hinein und reibt damit durch Schütteln das Chlorcyan von den Wänden ab. Man nimmt es heraus, trocknet es und destillirt es. Es stellt einen weissen, in Nadeln krystallisirten Körper dar. Es besitzt einen scharfen, mäuseartigen Geruch und einen schwachen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,32. Bei + 140° schmilzt es zu einem klaren Liquidum und bei + 190° sublimirt es. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; von kochendem wird es zersetzt. Aether und Alkohol lösen dasselbe auf; von Wasser wird es aus diesen Auflösungen niedergeschlagen. Es ist

sehr giftig. Es besteht, wie das flüchtige, aus einem Atom Cyan und einem Atom Chlor = CyCl.

Bromcyan. Man erhält es, nach Serullas, wenn man in einer kleinen tubulirten Retorte auf 2 Theile Cyanquecksilber 1 Th. Brom giesst. Die Einwirkung ist mit so grosser Wärme-Entwickelung verbunden, dass man, um nicht zu viel Brom zu verlieren, die Retorte in einem Gemenge von Eis und Salz abgekühlt erhalten muss. Sobald man keine rothen Dämpfe mehr sieht, fügt man an die Retorte eine trockne Flasche, legt diese in eine Kälte-Mischung, und erwärmt den Inhalt der Retorte. Das Bromcyan geht alsdann über und setzt sich in der Flasche in Gestalt farbloser, würfelförmiger Krystalle ab. Es besitzt einen sehr heftigen Geruch, wird bei + 15° gasförmig, und ist sowohl in Wasser als Alkohol leicht löslich. Von den Salzbasen wird es, gleich dem Chlorcyan, zersetzt. Wie dieses besteht es aus gleichen Volumen Cyan und Brom = CyBr.

Jodcyan. Man erhält es, nach Wöhler, wenn man ein Gemenge von Jod mit Cyanquecksilber, oder besser Cyansilber, gelinde erwärmt. Das Jodcyan sublimirt sich in Gestalt einer zarten, aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Wolle. Es hat einen eignen, die Augen zum Thränen reizenden Geruch und einen eignen beissenden Geschmack. In Wasser ist es leicht löslich; die Auflösung reagirt nicht auf Stärke. Auch wird es von Aether, Alkohol und flüchtigen Oelen gelöst. Mit Kali giebt es Cyankalium und jodsaures Kali. Mit Quecksilber bildet seine Auflösung Jodquecksilber, unter Entwickelung von Cyangas. Mit Schwefelwasserstoffgas giebt sie Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure und sich abscheidenden Schwefel. Nach Serullas besteht das Jodcyan aus 82,8 Jod und 17,2 Cyan, oder aus gleichen Volumen Jod und Cyan = CyI.

Stickstoff-Kohle. Bei der Verkohlung von getrocknetem Blut, Fleisch, Eiweiss, überhaupt von thierischen Substanzen in Destillationsgefässen, entsteht eine Kohle, welche eine gewisse Menge Stickstoff gebunden enthält, und welche vielleicht als ein, bis jetzt noch nicht trennbares Gemenge von einem Stickstoff-Kohlenstoff mit Kohle zu betrachten ist. Solche stickstoffhaltige Kohle liefert beim Glühen mit kohlensaurem Kali durch Wasser ausziehbares Cyankalium. Sie ist nur

schwierig

schwierig zu verbrennen, und bildet dabei auf Kosten der Luft-Feuchtigkeit, kohlensaures Ammoniak, erkennbar an seinem Geruch. Giesst man Wasser auf solche Kohle, so lange sie noch heiss und fast glühend ist, so bildet sich das Ammoniak in grosser Menge.

Ich führte an, dass man bei der Darstellung des Cyangases in dem Destillationsgefässe eine schwarze, kohleartige Substanz als Rückstand erhalte. Sie ist ebenfalls eine stickstoffhaltige Kohle, und soll, nach Versuchen von Johnston, beim Verbrennen 2 Volumen Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickgas liefern, also ganz dieselbe Zusammensetzung wie das gasförmige Cyan haben, von welchem sie demnach eine isomerische Modification wäre; — eine Angabe, deren Richtigkeit jedoch noch weiterer Bestätigung bedarf. Diese stickstoffhaltige Kohle ist in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Ammoniak unlöslich. Von kaustischem Kali wird sie aufgelöst, jedoch nicht vollständig.

Es giebt noch eine andere stickstoffhaltige kohleartige Substanz, deren Natur ebenfalls noch nicht hinreichend ausgemittelt ist. Sie bildet sich häufig bei Zersetzung von Cyanverbindungen auf nassem Wege, namentlich bei der nach kurzer Zeit eintretenden, freiwilligen Zersetzung der Auflösung des Cyangases in Wasser oder Alkohol, bei der freiwilligen Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure, ferner wenn Cyangas von den Auflösungen der kaustischen Alkalien aufgenommen wird, oder wenn man Cyangas mit feuchtem Ammoniakgas zusammentreten lässt. In der grössten Menge kann man sich dieselbe verschaffen, wenn man Cyangas bis zur Sättigung in kaustisches Ammoniak leitet. Nachdem sich dieses anfänglich gelb und braun gefärbt hat, fängt es bald an, die braunschwarze Materie in grosser Menge abzusetzen. Durch Erhitzen, oder auch völliges Abdampfen der Flüssigkeit und Wiederauflösen der Masse, zur Abscheidung anderer auflöslicher, zugleich gebildeter Verbindungen, erhält man noch denjenigen Antheil von der schwarzbraunen Materie, der sich nicht von selbst absetzte und im Ammoniak aufgelöst geblieben war. Nach Johnston erhält man sie auch in bedeutender Menge, wenn man Alkohol mit Cyangas sättigt, und die Auflösung in einer verschlossenen Flasche stehen lässt.

Diese schwarzbraune Substanz ist in kaustischen Alkalien leicht löslich; durch Säuren wird sie daraus, wie es scheint, wieder unverändert, abgeschieden. Bei der trocknen Destillation giebt sie viel Cyanammonium, und hinterlässt eine stickstoffhaltige Kohle. Aus der Art ihrer Entstehung lässt sich für ihre eigentliche Zusammensetzung kein Schluss ziehen, da mit ihr zugleich noch viele andere Verbindungen gebildet werden. So bildet sich, nach Wöhler's Versuchen, bei der Zersetzung des Cyans mit Wasser ausserdem noch cyansaures Ammoniak, und noch zwei farblose, krystallinische, bis jetzt nicht näher untersuchte Körper; und bei der Zersetzung des Cyans mit liquidem Ammoniak entsteht, nach demselben, ausser der schwarzbraunen Substanz, noch Cyanammonium und oxalsaures Ammoniak.

Schwefelkohlenstoff. Bei höherer Temperatur können sich Schwefel und Kohlenstoff in zwei Verhältnissen mit einander verbinden, zu einem tropfbarflüssigen und einem festen Schwefelkohlenstoff.

a) Liquider Schwefelkohlenstoff. Durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel und Kohle kann diese Verbindung nicht erhalten werden, weil sich der Schwefel schon bei einer niedrigeren Temperatur verflüchtigt, als die ist, bei welcher die Vereinigung statt findet. Um diese zu bewirken, muss man daher den Schwefel in Gasgestalt über glühende Kohlen leiten. In dieser Absicht füllt man ein Rohr von Porzellan mit kleinen Stücken frisch und wohl ausgeglühter Kohle, und legt dasselbe, wie Fig. 16. Taf. II. zeigt, etwas geneigt durch einen länglichen, mit einem Aufsatz versehenen Ofen, worin es bis zum starken Glühen erhitzt werden kann. Das obere Ende A des Rohrs wird mit einem Korkstöpsel verschlossen, und in das untere B ist ein durchbohrter Kork eingesetzt, in welchen eine weite gebogene Glasröhre C luftdicht eingepasst ist, deren anderer Schenkel durch einen Kork in die halb mit Wasser gefüllte Flasche D reicht. Die Röhre C dient zur Ableitung des sich nicht verdichtenden Gases, welches hauptsächlich aus Schwefelwasserstoffgas besteht.

Sobald die mit Kohlen gefüllte Porzellanröhre vollkommen glühend geworden ist, steckt man in das obere Ende A ein Stückchen Schwefel und verschliesst es darauf wieder

sogleich mit dem Kork. Der Schwefel schmilzt, verwandelt sich in Gas, muss als solches durch die glühende Kohle hindurchstreichen und verbindet sich nun mit derselben zu Schwefelkohlenstoff, welcher sich unter dem Wasser der Flasche D ansammelt. Das Einlegen von Schwefelstücken wiederholt man, so oft man keinen Schwefelkohlenstoff mehr übergehen sieht. Wiewohl man Sorge haben muss, dass stets Schwefel im Ueberschuss mit der Kohle in Berührung komme, so darf dieser doch auch nicht so gross sein, dass viel Schwefel ungebunden übergeht, weil sich dieser sonst in der Leitungsröhre verdichten und dieselbe verstopfen würde, ein Umstand, dessen Vermeidung überhaupt die grösste Schwierigkeit bei dieser Operation ausmacht. Da die theuren Porzellanröhren leicht dem Zerspringen ausgesetzt sind, besonders an der Stelle, wo man die Schwefelstücke einlegt, so hat L. Gmelin statt dessen die Anwendung von gusseisernen Röhren empfohlen, welche, wenn die Hitze nicht zu stark ist, die Operation sehr gut aushalten, ohne dass sich inwendig viel Schwefeleisen bildet, und die also viele Male dazu dienen können *).

Diese Operation kann man auch auf die Weise abändern, dass man den Schwefel in einer an die Röhre angefügten Retorte zum Kochen bringt und in Gasgestalt durch die glühenden Kohlen treibt, welches Verfahren den Vortheil hat, dass nicht so leicht Schwefel ungebunden übergeht und die Leitungsröhre verstopft.

Ein anderes Verfahren zur Bereitung des Schwefelkohlenstoffs ist von Brunner angegeben worden. Sein Apparat besteht aus zwei umgekehrt auf einander gesetzten und lutirten Graphittiegeln; durch ein Loch im Boden des oberen geht eine Porzellanröhre bis auf den Boden des unteren; ersterer hat ausserdem noch oben in der Seite eine Oeffnung, in welcher eine zweite und gekrümmte Röhre befestigt ist. Die so auf einander gesetzten Tiegel werden, mit Kohlenstücken

*) In Ermangelung eines länglichen Röhren-Ofens kann man sich dabei auch auf die Weise helfen, dass man das Rohr mit seinen beiden Enden auf zwei, auf die schmale Kante gestellte Mauersteine legt, die zur festeren Lage desselben nach seiner Rundung etwas ausgehauen sind. Den Zwischenraum zwischen beiden Steinen umstellt man mit anderen Steinen, und macht darin das Feuer an.

gefüllt, zum Glühen erhitzt, und während dessen durch die gerade Röhre Schwefelstücke eingebracht, die jedesmal nachher wieder verschlossen wird. Das durch die seitwärts eingesetzte Röhre abdestillirende Produkt wird in einer abgekühlten, mit einer Ableitungsröhre versehenen Vorlage aufgesammelt, und zwar nicht unter Wasser, um nicht durch den dadurch bewirkten Gegendruck das luftdichte Schliessen der lutirten Fugen zu erschweren.

Auch kann man Schwefelkohlenstoff erhalten, wenn man ein Gemenge von Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) mit Kohle bei sehr starker Hitze in einer thönernen Retorte destillirt. Man erhält ihn aber so nur in geringer Menge, wiewohl frei von überschüssigem Schwefel. Auch erfordert diese Arbeit eine höhere Temperatur und eine längere Unterhaltung des Feuers.

Endlich kann man ihn auch bereiten, wenn man ein sehr fein gepulvertes und inniges Gemenge von 1 Th. Kohle und 4 Th. Schwefelkies (Schwefeleisen mit dem grössten Schwefelgehalt) bei starkem Feuer aus einer thönernen Retorte destillirt. Auch bei der Destillation eines Gemenges von Schwefel mit Wachs oder Zucker bildet sich, ausser Schwefelwasserstoffgas und anderen Produkten, eine bedeutende Menge Schwefelkohlenstoff, der aber durch brenzliches Oel sehr verunreinigt ist.

Der Schwefelkohlenstoff sammelt sich unter dem Wasser der zu seiner Aufnahme bestimmten Flasche als ein ölähnliches Liquidum an, wovon sich häufig eine gewisse Menge auf der Oberfläche des Wassers ausgebreitet erhält. Er ist in diesem Zustande gelb oder grünlichgelb, dickflüssig und trübe. Er enthält noch Schwefel aufgelöst, von welchem er durch Destillation bei ganz gelinder Wärme befreit werden muss. Alsdann ist er vollkommen farblos, wasserklar und höchst lichtbrechend. Ist er nach dem Destilliren noch etwas unklar, so rührt diess von einer geringen Menge Wassers her, welches sich nach einigen Tagen abscheidet. Er besitzt einen eigenthümlichen, dem Schwefelwasserstoff entfernt ähnlichen, widrigen Schwefelgeruch und einen scharfen, stinkenden, etwas aromatischen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,272, sein Lichtbrechungsvermögen 1,645. Er kocht schon bei + 46,6; das Verhältniss seiner Tension ist,

nach Marx, so, dass er bei + 10° eine Quecksilbersäule von 7,38 Pariser Zoll Höhe, bei + 15° eine von 8,9 Zoll, und bei + 20° eine von 10,78 Zoll Höhe trägt. Das spec. Gewicht seines Gases ist, nach Gay-Lussac, 2,645. Das relative Lichtbrechungsvermögen des Gases ist 5,179. Es ist nicht bekannt, dass er bei irgend einem Kältegrade zum Erstarren zu bringen wäre. Durch seine Verdunstung unter der Luftpumpe kann eine Kälte bis zu — 60° hervorgebracht werden, wobei der unverdunstete Theil noch flüssig bleibt.

Der Schwefelkohlenstoff ist höchst entzündlich, bedarf dazu kaum der Temperatur des kochenden Quecksilbers, und fängt, wenn man ihm einen brennenden Körper nähert, schon in ziemlicher Entfernung Feuer. Er brennt mit blauer Flamme, giebt dabei schwefligsaures Gas und Kohlensäure, und entwickelt beim Verbrennen eine sehr hohe Temperatur. Er löst sich nicht in Wasser auf, es nimmt aber den Geruch von ihm an, und enthält wahrscheinlich einen Theil verschlucktes Gas von diesem Körper, so wie es auch andere Gase aufnimmt. Vom Alkohol und Aether wird er in allen Verhältnissen aufgelöst. Er lässt sich leicht mit fetten und flüchtigen Oelen mengen und löst den Campher auf. Er wird von Luft und Wasser nicht zerlegt; wenn man ihn aber in einer verschlossenen Flasche mit ein wenig Wasser längere Zeit aufbewahrt, so dass er von Luft und Wasser zugleich berührt wird, so wird er gelb, und das Wasser enthält Schwefelsäure, die Luft aber Kohlensäuregas.

Bei der gewöhnlichen Lufttemperatur wirkt er nicht auf die Metalle; wenn er in Dampfgestalt mit glühenden Metallen in Berührung kommt, so verwandeln sich diese in Schwefelmetalle, und die Kohle schlägt sich auf den letzteren nieder. — Kalium, in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff erhitzt, entzündet sich, verdichtet, unter Erscheinung von Feuer, den Schwefel, und bildet Schwefelkalium, mit Kohle gemengt. Leitet man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff durch glühende Metalloxyde, so entsteht Kohlensäuregas, schwefligsaures Gas, und die reducirten Metalle werden mit Schwefel verbunden.

Der Schwefelkohlenstoff löst den Schwefel auf; die Auflösung ist dunkelgelb und setzt beim Verdunsten den Schwefel in Krystallen ab. Sie wird von Alkohol und Aether ge-

fällt, wobei sich der Schwefel in nadelförmigen Krystallen absetzt. Schüttelt man die Auflösung des Schwefels im Schwefelkohlenstoff mit einem Blei- oder Silber-Amalgam, so nimmt das Metall den Schwefel auf. Der Schwefelkohlenstoff löst auch den Phosphor, und zwar in grosser Menge, nämlich bis zum 8fachen seines Gewichts auf. Man hat angegeben, dass diese Auflösung sich an der Luft von selbst entzünde; ich habe diess aber nicht gefunden. Sie wird von Alkohol gefällt, welcher den Phosphor ausscheidet.

Der Schwefelkohlenstoff verbindet sich mit Chlor, welches davon aufgenommen wird und seinen Geruch annimmt, ohne im Uebrigen davon verändert zu werden. Kommen aber beide mit einander in Berührung mit Wasser, so zersetzen sie sich, und es bildet sich ein eigner, krystallinischer Körper, der aus Kohlenoxyd, unterschwefliger Säure und Chlor besteht, und welchen ich beim Kohlenoxyd beschreiben werde. Mit Jod verbindet sich der Schwefelkohlenstoff ebenfalls sehr leicht; das Jod löst sich darin auf und bildet eine schöne rothe Flüssigkeit. Wasser bringt darin keine, der eben angeführten analoge Veränderung hervor; es löst nur einen Theil der Verbindung mit sehr dunkelbrauner Farbe auf, wobei ohne Zweifel Wasser zersetzt wird. Um die Mündung einer Flasche herum, in welcher Jod, in Schwefelkohlenstoff aufgelöst, aufbewahrt wurde, habe ich rothe, luftbeständige Krystalle sich bilden gesehen, deren Zusammensetzung nicht untersucht ist.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein Sulfid (Kohlensulfid), denn er verbindet sich mit den Schwefelbasen und bildet damit Salze, welche wir Schwefelkohlensalze (*Sulfocarbonate*) nennen. Von den Sauerstoffbasen wird er langsam aufgelöst; ein Theil des Sulfids wird zersetzt, dadurch, dass sich die Schwefelbasis bildet, welche sich mit dem anderen Theil verbindet; auf Kosten des Sauerstoffs der Sauerstoffbasis verwandelt sich nämlich der Kohlenstoff in Kohlensäure, während das Radical der ersteren mit Schwefel in Verbindung tritt. Es entsteht also durch die gegenseitige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine Sauerstoffbasis ein Gemenge von kohlensaurem Salz und Schwefelkohlensalz (von Oxycarbonat und Sulfocarbonat).

Der Schwefelkohlenstoff besteht aus 84,23 Th. Schwefel

und 15,77 Th. Kohlenstoff, oder aus 100 Th. Schwefel und 18,72 Th. Kohlenstoff. Dieses Verhältniss ist so beschaffen, dass, wenn der Kohlenstoff sich auf Kosten des Wassers zu Kohlensäure oxydirt, dabei gerade so viel Wasserstoff frei wird, als zur Verwandlung des Schwefels in Schwefelwasserstoff erforderlich ist. Es entspricht 2 Atomen Schwefel und 1 Atom Kohlenstoff. Das Atom des Schwefelkohlenstoffs wiegt 478,768. Es wird mit CS^2 bezeichnet; in Verbindungen mit $\ddot{C}$.

Der Schwefelkohlenstoff wurde von Lampadius entdeckt, welcher denselben zufällig bei Destillation eines Schwefelkieses mit Kohle erhielt, ihn nachher aber nicht von Neuem wieder hervorbringen konnte. Er nannte ihn Schwefel-Alkohol. Einige Zeit nachher entdeckten ihn Clement und Desormes von Neuem, und zugleich die Methode seiner Bereitung; sie fanden, dass er aus Schwefel und Kohle zusammengesetzt sei. Berthollet d. J. suchte zu beweisen, dass er keine Kohle, sondern Schwefel und Wasserstoff enthalte, und mehrere Chemiker nahmen an, er sei ein im Maximum geschwefelter Wasserstoff. Cluzel suchte darzuthun, dass er Wasserstoff, Kohle, Stickstoff und Schwefel enthalte, den letztern aber in einem solchen Zustande, dass er mehr Schwefelsäure als der gewöhnliche Schwefel gebe, und dass dieser Schwefel ein Oxyd des Schwefelradicals sei, welches im Schwefelkohlenstoff enthalten sein sollte. Endlich bewiesen Berthollet d. Æ., Vauquelin und Thénard, dass er aus Schwefel und Kohle ohne Wasserstoff bestehe, welches auch durch einige Versuche bestätiget wurde, die ich in Gesellschaft mit Marcet in London anstellte.

b) Fester Schwefelkohlenstoff. Die bei der Bereitung des Schwefelkohlenstoffs übrigbleibende Kohle ist sehr zerfressen und nicht mehr reine Kohle, sondern enthält vielen Schwefel. Der Schwefel hat nämlich den Wasserstoff daraus verjagt, wie auch die starke Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas bei der Bereitung ausweist, dabei die Stelle des Wasserstoffs eingenommen und ein Supercarburetum des Schwefels gebildet, aus welchem der letztere durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann. Verbrennt man es in einem Tiegel mit Salpeter, so erhält man unter den Produkten auch schwefelsaures Kali.

Phosphorkohlenstoff. Bei der Darstellung des Phosphors verbindet sich ein Theil der zur Zerlegung der Phosphorsäure angewendeten Kohle mit Phosphor. Diese Verbindung schmilzt nicht wie der Phosphor, und wird erhalten, wenn man den in die Vorlage übergegangenen Phosphor in kochend heissem Wasser durch sämisch gegerbtes Ziegenleder presst, wo der kohlehaltige Phosphor zurückbleibt. Er enthält noch ein wenig überschüssigen Phosphor, der durch Destillation bei gelinder Wärme ausgeschieden werden kann. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse ist die vollkommen gesättigte Verbindung der Kohle mit Phosphor. Er hat eine dunkel pomeranzengelbe Farbe, leuchtet nicht im Finstern, und verändert sich in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In verschlossenen Gefässen wird er bei der Glühhitze zerlegt, indem der Phosphor überdestillirt, die Kohle aber zurückbleibt. Der kohlehaltige Phosphor entzündet sich in der Luft bei höherer Temperatur, verbrennt, und lässt eine mit Phosphorsäure umgebene Kohle zurück *).

Chlorkohlenstoff. Kohle verbindet sich mit Chlor nicht durch unmittelbare Berührung. Bringt man eine erhitzte, aber nicht glühende Kohle in Chlorgas, das über Wasser aufgesammelt und also feucht ist, so entzündet sie sich, und es wird Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäuregas gebildet. Man erklärte diese Erscheinung lange Zeit so, dass das Chlor von der Kohle zu Salzsäure reducirt werde, während die Kohle auf Kosten seines überschüssigen Sauerstoffs zu Kohlensäure verbrenne; aber Humphry Davy zeigte, dass in diesem Falle Wasser gegenwärtig sein müsse, und dass sich dessen Wasserstoff mit Chlor und dessen Sauerstoff mit Kohlenstoff verbindet. In wasserfreiem Chlorgase wird eine wohl ausgeglühte Kohle bei keiner Temperatur verändert. Davy

*) Nach Grotthuss soll man durch Kochen von Phosphor mit einer Auflösung von Kali in Alkohol ein eigenthümliches Phosphor-Kohlenwasserstoffgas erhalten, welches bei seiner Verbrennung Wasser, Kohlensäure und Phosphorsäure bilde. Dieses Gas möchte indessen wohl eben so wenig ein eigenthümliches sein, wie das Pag. 216 in der Note erwähnte, bei der Darstellung des Phosphors entstehende, kohle- und phosphorhaltige Gas. Wahrscheinlich ist es nur ein Gemenge von Wasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und Alkoholdampf.

liess den 2000paarigen elektrischen Trogapparat der Royal Institution in London sich durch zwei Kohlenspitzen entladen, welche in trocknem Chlorgase in Berührung mit einander gesetzt waren, und wodurch die Kohle der intensivsten Hitze, die hervorgebracht werden kann, ausgesetzt wurde, ohne dass weder die Kohle, noch das Gas eine Veränderung dadurch erlitten. Es ging hieraus hervor, dass Chlor keinen lose gebundenen Sauerstoff enthalten konnte, und dieser Versuch wurde seitdem als Grundbeweis für die Einfachheit des Chlors angenommen. Er liess indess die Einwendung zu, dass, obgleich in dem Chlor Sauerstoff nicht so lose gebunden vorhanden sein könne, wie man vermuthete, es dessen ungeachtet möglich wäre, dass derselbe darin enthalten sei, dass er aber die Salzsäure nicht eher verlasse, als bis diese von einem Körper aufgenommen würde, dessen Oxyd sich mit der Salzsäure verbinden könne, was mit Chlor nicht der Fall zu sein schien. Aber dieser Einwurf ist seitdem von Faraday vernichtet worden, welcher nicht weniger als 3 Verbindungen zwischen Chlor und Kohlenstoff entdeckt hat, in welchen sich 1 Volumen des letzteren mit 1, 2 und 3 Volumen Chlor verbinden.

Chlorkohlenstoff mit dem grössten Chlorgehalt. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf die, unter dem Namen Chloräther bekannte Verbindung von Chlor mit Kohlenwasserstoff (S. pag. 292). Man bereitet diese ätherartige Flüssigkeit, indem man ölbildendes Gas und Chlorgas, jedes sogleich von seinem Entwickelungsgefässe aus, zusammen in eine geräumige Glasflasche leitet, worin sie sich unter Erwärmung zu dem Liquidum verdichten. Wenn sich eine genügende Menge angesammelt hat, nimmt man den Apparat, woraus sich das ölbildende Gas entwickelt, weg, und fährt noch mit der Entwickelung des Chlorgases fort, bis sich die Flasche, worin sich der Chloräther befindet, ganz mit Chlorgas angefüllt hat und kein ölbildendes Gas mehr enthält. Alsdann verschliesst man dieselbe und stellt sie bei klarem Himmel in den Sonnenschein. Man sieht nun die Farbe des Chlorgases allmählig verschwinden, weil es sich nach und nach gänzlich in Chlorwasserstoffsäure verwandelt. Zugleich bemerkt man, dass sich der Chloräther in eine feste, farblose, krystallinische Substanz verwandelt,

welche Chlorkohlenstoff ist. Diese Umwandlung geht aber nur langsam vor sich und erfordert eine grosse Menge Chlorgas. So oft sich dasselbe in Chlorwasserstoffsäuregas verwandelt hat, muss man die Flasche von Neuem damit anfüllen, nachdem man ersteres durch Hinzugiessen von ein wenig Wasser jedesmal hat verschlucken lassen. Man kann auch so verfahren, dass man durch den Chloräther einen beständigen, langsamen Strom von Chlorgas leitet und dabei den ganzen Apparat im Sonnenschein stehen hat. Die chemische Wirkung des directen Sonnenlichts kann übrigens durch Wärme ersetzt werden; denn nach Liebig erhält man den Chlorkohlenstoff eben so leicht, wenn man, ohne Hülfe von Sonnenlicht, durch siedenden Chloräther so lange Chlorgas hindurchleitet, als sich noch Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt. Nach dem Erkalten, und noch mehr durch künstliche Abkühlung, setzt sich der Chlorkohlenstoff in Krystallen ab. Da der Chloräther aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor besteht, so beruht seine Umwandlung in Chlorkohlenstoff darauf, dass durch das damit in Berührung gebrachte Chlorgas der Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure weggenommen wird und der Kohlenstoff, mit Chlor verbunden, zurückbleibt.

Der so erhaltene Chlorkohlenstoff wird, zur Entfernung von anhängender Säure, zuerst mit ein wenig Wasser abgespült, dann in Alkohol aufgelöst, und diese Auflösung in Wasser getropft, welches etwas Kali aufgelöst enthält. Er wird dadurch aus der Flüssigkeit niedergeschlagen; man süsst ihn mit Wasser aus, presst ihn stark zwischen Löschpapier und trocknet ihn.

Dieser Körper ist farblos, fast ohne Geschmack, hat aber einen aromatischen, campherartigen Geruch. Er ist leicht zerreiblich; sein spec. Gewicht ist beinahe zweimal so gross wie das des Wassers. Bei + 160° schmilzt er und kocht bei + 180°. Die Dämpfe verdichten sich zu durchsichtigen Krystallen, deren Grundform ein Octaëder ist. Im flüssigen Zustande ist er durchsichtig und farblos. Er ist schwer zu verbrennen; in der Glühhitze aber dem Sauerstoffgase ausgesetzt, brennt er mit Lebhaftigkeit und verwandelt sich in Kohlensäuregas und in Chlorgas. In der Flamme einer Weingeistlampe brennt er fort unter Verbreitung von Däm-

pfen von Chlorwasserstoffsäure, verlöscht aber, wenn er aus der Flamme genommen wird. Er löst sich weder in kaltem noch warmen Wasser auf, ist aber im Alkohol und noch leichter im Aether auflöslich. Diese Auflösungen werden nicht von salpetersaurem Silberoxyd getrübt. In fetten und flüchtigen Oelen ist er ebenfalls auflöslich. In Dampfgestalt mit Wasserstoffgas vermischt, lässt er sich durch den elektrischen Funken nicht entzünden. Wird aber das Gemenge durch eine glühende Röhre getrieben, so erhält man Chlorwasserstoffsäure und in der Röhre setzt sich Kohle ab. Werden Dämpfe von diesem Körper über glühende Metalle geleitet, so zersetzt er sich, und man erhält ein Chlormetall und Kohle. Werden sie über glühende Metalloxyde geleitet, so erhält man Chlormetalle, Kohlensäuregas und reducirtes Metall. Von den wasserfreien alkalischen Erden (die Talkerde ausgenommen) werden die Dämpfe unter Feuererscheinung verschluckt, die Masse wird schwarz, und man erhält ein Gemenge von Chlormetall und kohlensaurer Erde mit Kohle. Bei keinem von diesen Versuchen wird Wasser oder Chlorwasserstoffsäure erzeugt. Die Zusammensetzung dieses Körpers hat Faraday folgendermaassen ausgemittelt. Ein Volumen ölbildendes Gas condensirt 5 Volumen Chlorgas und giebt 4 Volumen Chlorwasserstoffsäure. Diese enthalten aber nur 2 Volumen Chlor (weil die Chlorwasserstoffsäure zur Hälfte aus Chlor und zur Hälfte aus Wasserstoff besteht). Es sind daher 3 Volumen Chlor mit dem Kohlenstoffe des ölbildenden Gases in Verbindung getreten. Wir haben zuvor gesehen, dass dieses Gas ein mit dem seinigen gleiches Volumen Kohlenstoff enthält. Dem Gewichte nach ist dieser Chlorkohlenstoff in 100 Theilen aus 10,18 Kohlenstoff und 89,82 Chlor zusammengesetzt. Er besteht also aus 1 Atom Kohlenstoff und 3 At. Chlor. Sein Atom wiegt 710,45, und wird mit CCl^3 bezeichnet.

Mittlerer Chlorkohlenstoff. Lässt man die eben beschriebene Verbindung in Dampfgestalt durch eine glühende Porzellanröhre, welche mit kleinen Stücken von Porzellan angefüllt ist, in eine erkaltete Vorlage streichen, so zersetzt sie sich, es wird Chlorgas entbunden, und in der Vorlage sammelt sich eine ätherartige Flüssigkeit. Diese ist durch etwas Chlor gelblich gefärbt und zugleich mit einem unzer-

setzten Antheile der vorigen Verbindung verunreinigt. Von diesen muss sie durch wiederholte Destillationen befreit werden. Im reinen Zustande ist sie farblos und wasserhell. Ihr eigenth. Gewicht ist 1,5526. Sie bricht das Licht ungefähr wie geschmolzener Campher, ist ein Nichtleiter der Elektricität, und lässt sich in trocknem Sauerstoffgase nicht entzünden, wenn die Temperatur nicht sehr erhöht ist. In der Weingeistflamme brennt sie mit einer leuchtenden, gelblichen Flamme, giebt vielen Rauch und Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure. Bei — 18° erhält sie sich noch flüssig. Unter Wasser erhitzt, nimmt sie zwischen + 71° und 77° Dampfgestalt an, und behält diesen Zustand, bis die Temperatur erniedrigt wird. Im Wasser ist sie unauflöslich, löst sich aber im Alkohol, Aether, in fetten und flüchtigen Oelen auf. Sie absorbirt das Chlor, verbindet sich aber nicht eher chemisch damit, als bis sie dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, wobei sie dann in die vorhergehende, krystallinische Verbindung übergeht. Es ist eine sehr merkwürdige Thatsache, dass hier Wärme und Licht entgegengesetzte Wirkungen hervorbringen, indem die Wärme die Trennung, und das Licht die Wiedervereinigung begünstigt. Nach Faraday's Untersuchung besteht diese Verbindung aus 1 Volumen Kohlenstoff und 2 Volumen Chlor, oder in 100 Theilen aus 14,5 Kohlenstoff und 85,5 Chlor. Ihr Atom wiegt 519,092 und wird mit CCl^2 bezeichnet. Zu den Metallen, dem Wasserstoff und zu den Salzbasen verhält sie sich wie die vorhergehende.

Chlorkohlenstoff mit dem geringsten Chlorgehalt. Julin in Åbo hatte bei einer Destillation von Scheidewasser ein Sublimat erhalten, welches dem zuerst erwähnten Chlorkohlenstoff im Aeussern sehr ähnlich war. Es wurde Faraday und Phillips zur Untersuchung überlassen, welche fanden, dass es ein dritter Chlorkohlenstoff war, der aus gleichen Volumen Kohlenstoff und Chlor zusammengesetzt ist, oder dem Gewichte nach aus 25,2 Kohlenstoff und 74,8 Chlor. Diese Verbindung ist farblos, leicht schmelzbar, flüchtig, schwer zu verbrennen, in Wasser unauflöslich, aber auflöslich in Alkohol und Aether. Julin hat sie nur ein einziges Mal bekommen, und es gelang Faraday und Phillips nicht, sie künstlich hervorzubringen. Die Umstände, unter welchen sie sich erzeugt, sind daher bis jetzt noch unbekannt.

Nach Serullas scheint es eine Verbindung von Chlorkohlenstoff mit Chlorwasserstoff zu geben, die entsteht, wenn man das oben beschriebene, gelbe, ölartige Chlorcyan mit Chlorcalcium und fein gepulvertem kohlensaurem Kalk destillirt. Unter lebhaftem Aufbrausen entwickelt sich ein farbloses, ölartiges Liquidum, und zuletzt sublimirt sich Chlorkohlenstoff. Destillirt man ersteres nochmals, so hinterlässt es von Neuem eine kleine Menge Chlorkohlenstoff, und ist nun rein. Es ist klar und farblos. Es hat einen sauren, stechenden Geruch und einen süsslichen Geschmack. In Wasser ist es unlöslich; auf Papier macht es einen, wieder schnell verschwindenden Fettfleck; von alkalischen Auflösungen wird es nicht, oder nur ausserordentlich langsam zersetzt.

Ich habe endlich noch zu bemerken, dass sich der Kohlenstoff mit Chlor ausserdem in eben so ungewöhnlichen Verhältnissen verbinden zu können scheint, wie mit dem Sauerstoff, wovon ich bei Abhandlung der gegenseitigen Einwirkung von Chlor und Alkohol noch Beispiele anführen werde.

Bromkohlenstoff. Diese Verbindung entsteht, nach Serullas, wenn man in einem etwas hohen, cylindrischen Gefässe 1 Th. festen Jodkohlenstoff und 2 Th. Brom mit einander vermischt. Die gegenseitige Einwirkung findet unter Zischen und Wärme-Entwickelung statt; es bildet sich Jodbromür und Bromkohlenstoff. Ersteres wird vermittelst alkalihaltigen Wassers ausgezogen; der Bromkohlenstoff bleibt als ein farbloses, ätherartig riechendes, süssschmeckendes Liquidum zurück. Unter + 5° ist er fest und krystallisirt, wie Campher. Er ist sehr flüchtig und in Wasser etwas löslich. Seine Zusammensetzung ist noch nicht untersucht.

Eine andere Verbindung von Brom mit Kohlenstoff, von Löwig entdeckt, wird auf folgende Art erhalten: Man fügt zu Alkohol von 0,833 allmählig so lange Brom, als dieses noch aufgelöst wird, wobei zuletzt ein Aufbrausen entsteht, und Bromwasserstoffsäure entwickelt wird. Zu dieser Auflösung mischt man nun so viel von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, bis sie farblos geworden ist, und verdunstet dann den grösseren Theil des Alkohols bei gelinder Wärme. Nachdem man alsdann die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt hat, schiesst beim Erkalten der Bromkohlenstoff in farblosen,

campherartigen Krystallen an. Zugleich schlägt sich beim Erkalten ein nicht weiter untersuchtes citrongelbes Oel nieder. — Auch erhält man diesen Bromkohlenstoff, wenn man Brom längere Zeit auf Aether einwirken lässt, und alsdann die Auflösung destillirt. Es geht liquide Bromwasserstoffsäure und ein farbloser, ölartiger, noch nicht untersuchter Körper in die Vorlage über. Der saure Rückstand in der Retorte wird mit Kali gesättigt und mit Wasser verdünnt, wobei sich der Bromkohlenstoff in Menge niederschlägt, den man mit Wasser gut auswäscht. Dieselbe Verbindung erhielt Löwig auch direct aus der Mutterlauge einer Salzsohle, als das daraus abgeschiedene Brom mit Kali gesättigt und die Auflösung abgedampft wurde. Er schied sich dann in Gestalt eines Oeles ab, welches beim Erkalten erstarrte.

Dieser Bromkohlenstoff bildet weisse, sich fettig anfühlende, leicht zerreibliche Krystallschuppen. Er riecht ätherartig, nicht unähnlich dem Salpeteräther; schmeckt scharf und brennend, hintennach kühlend. Er schmilzt bei ungefähr + 50° zu einem farblosen Liquidum, und sublimirt sich bei höherer Temperatur in perlmutterglänzenden Nadeln. In Wasser sinkt er unter, und ertheilt ihm seinen Geschmack, ohne sich bemerklich aufzulösen. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst. Er wird weder von concentrirten Säuren noch von Alkalien zersetzt; auch ist er ohne Einwirkung auf salpetersaures Silber. Er besteht, nach Löwig, aus 92,7 Brom und 7,3 Kohlenstoff, oder aus 1 Atom Kohlenstoff und einem Doppelatom Brom, = CBr.

Jodkohlenstoff. Das Jod verbindet sich mit dem Kohlenstoff in zwei Verhältnissen; beide sind von Serullas entdeckt. Die eine entsteht, wenn man Kalihydrat in Alkohol von 0,833 bis zur völligen Sättigung auflöst, und diese Auflösung mit einer ebenfalls gesättigten Lösung von Jod in Alkohol vermischt. Indem man alsdann das Gemisch bei gelinder Wärme verdunstet, scheiden sich daraus kleine, hellgelbe, glänzende Krystallschuppen ab. Diese Substanz ist Jodkohlenstoff. Er kann auch unmittelbar dadurch abgeschieden werden, dass man die Alkohollösung mit Wasser vermischt. Er besitzt einen aromatischen, safranartigen Geruch und einen aromatischen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist doppelt so gross als das des Wassers. Er ist darin eben so

unlöslich, wie in Säuren und Alkalien. Von kaustischem Kali wird er jedoch nach und nach zersetzt. Er ist Nichtleiter der Elektricität. Bei + 100° sublimirt er sich ohne Veränderung. Bei + 120° schmilzt er und erleidet dabei eine anfangende Zersetzung unter Entwickelung von Jod und Zurücklassung von Kohle. In Alkohol und Aether ist er löslich; diese Auflösungen haben einen süssen Geschmack. Von Chlor wird er sogleich zersetzt; die Art dieser Zersetzung ist aber noch näher zu untersuchen.

Die zweite Verbindung von Jod mit Kohlenstoff erhält man, wenn man die vorhergehende mit gleichen Theilen Phosphorsuperchlorid, oder mit 4 Th. Quecksilberchlorid (Sublimat) genau vermischt und das Gemenge bei einer Temperatur destillirt, die gerade zur Schmelzung des Jodkohlenstoffs hinreicht. Die Mündung des Destillationsgefässes taucht unter Wasser, unter welchem sich die neue Verbindung in Gestalt eines Oeles ansammelt. So lange sie noch nicht das Wasser erreicht hat, ist sie roth; vom Wasser aber wird sie entfärbt. Man wäscht sie zuerst mit Wasser, dann, zur Entfernung von eingemischtem Chlorjod, mit Kalilösung, und zuletzt mit concentrirter Schwefelsäure, welche die geringe Menge beigemischten Chloräthers zerstört. Hierauf wird sie nochmals mit Kalilösung und mit Wasser gewaschen. Behandelt man sie vor dem Waschen mit Kali mit Schwefelsäure, so wird sie zersetzt. Dieser Jodkohlenstoff bildet ein klares, schwach gelblich gefärbtes Liquidum. Er hat einen durchdringenden, ätherartigen Geruch und einen süssen, lange anhaltenden Geschmack, der, ähnlich wie beim Pfeffermünzöl, mit einem Gefühl von Kälte verbunden ist. In Schwefelsäure sinkt er unter, in Wasser ist er ein wenig löslich, welches davon Geschmack und Geruch annimmt. An der Luft zersetzt er sich und färbt sich dabei roth und braun von freigewordnem Jod. Vom Chlorgas wird er rasch zersetzt. Kalium ist ohne Einwirkung darauf. Er ist nicht entzündlich, selbst nicht, wenn man den elektrischen Funken durch ein Gemenge seines Dampfes mit Sauerstoffgas leitet.

In diesen beiden Verbindungen wurde anfänglich ein Wasserstoff-Gehalt angenommen; Mitscherlich zeigte, dass sie nur aus Jod und Kohlenstoff bestehen, wie auch Serullas selbst später fand. Den liquiden Jodkohlenstoff betrachtet

er zusammengesetzt aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 At. Jod, $= Cl^2$, und den festen aus 1 At. Kohlenstoff und 3 At. Jod, $= Cl^3$.

10. Bor *(Boron)*.

Dieser Körper wurde zu gleicher Zeit von Davy in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Er ist das brennbare Radical der Säure in einem fossilen Salze, dem sogenannten Borax, von welchem er seinen Namen erhalten hat. Er kommt selten in der Natur vor und immer nur als Borsäure, theils als freie, verbunden mit Natron, mit Talkerde, und als Bestandtheil verschiedener Mineralien, wie im Datholit, Axinit, Turmalin.

Die genannten Chemiker erhielten Bor, indem sie fein gepulverte Borsäure, die zuvor durch Schmelzen von Wasser befreit war, mit Kalium vermengten und zum anfangenden Glühen erhitzten. Das Kalium verbindet sich dabei mit dem Sauerstoffe der Säure zu Kali, welches mit einem andern unzersetzten Theile der Säure borsaures Kali giebt, wovon der reducirte Bor umschlossen wird. Nach beendigter Einwirkung des Kaliums erhält man eine graubraune Masse, aus welcher Wasser das borsaure Kali auszieht und den Bor zurücklässt. Auf diese Weise erhält man indess nur eine geringe Menge Bor, im Vergleich mit der Menge des angewandten Kaliums, theils weil die Säure sehr viel Sauerstoff enthält, theils weil sie zu diesem Versuche nicht absolut wasserfrei erhalten werden kann, indem sie während des Pulverns eine bemerkliche Menge Wassers aus der Luft anzieht. Dieses Wasser ist auch die Ursache der Heftigkeit der Feuererscheinung, welche bei der Zersetzung der Säure entsteht, und der Gasentwickelung, die dabei immer statt findet. Mit geringerem Aufwande von Kalium erhält man Bor aus dem schwerlöslichen Salze, welches entsteht, wenn liquide Fluorwasserstoffsäure in der Kälte mit Borsäure gesättigt und von dieser Flüssigkeit dann in eine Auflösung von Fluorkalium so lange eingetropft wird, als sich noch ein Niederschlag bildet. Das erhaltene Salz wird wohl ausgewaschen, und bei einer, der Glühhitze nahen Temperatur getrocknet. Man bringt es dann in einen kleinen Cylinder

von

von Eisen, und vermengt es darin wohl mit einer gleichen Menge Kalium (oder genauer mit 29,4 Th. Kalium auf 31,3 Th. des trocknen Salzes). Um diese Mengung zu Stande zu bringen, erhitzt man die Eisenröhre, so dass das Kalium flüssig wird, und arbeitet mit einem Stahldrathe die Salzmasse ein. Der Versuch kann auch in einer, an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre vorgenommen werden, aber man muss dann immer befürchten, dass zugleich auch Kieselerde aus dem Glase reducirt werde. Die Eisenröhre wird dann zum anfangenden Glühen erhitzt, wobei der Bor ohne alles hörbare Geräusch reducirt wird; die Masse besteht dann aus Fluorkalium und Bor. Beim Auflösen des ersteren im Wasser bleibt der Bor zurück. Nimmt man zu wenig Kalium, so bleibt ein Theil des Salzes unzersetzt, und es hält dann schwer, dasselbe vollkommen auszuwaschen, weil es im Wasser sehr schwer löslich ist. Es ist daher am besten, etwas Kalium im Ueberschusse anzuwenden.

Der Bor wird auf diese Weise in Gestalt eines dunkelbräunlichen, etwas in's Grüne ziehenden Pulvers erhalten. Beim Auswaschen zeigt es gewöhnlich die Erscheinung, dass, nachdem die erste Flüssigkeit, welche, nach den verschiedenen Operationsweisen, entweder borsaures Kali oder Fluorkalium enthält, abgeschieden ist, die hierauf durchgehende Flüssigkeit sich zu färben anfängt, so dass endlich, wenn alles Salz weg ist, eine dunkelgelbe Auflösung durch's Filtrum geht. Diess ist eine Auflösung von Bor in Wasser. Man kann sie verhindern, wenn das Auswaschen mit einer verdünnten Salmiakauflösung, und zuletzt, zur Wegschaffung des Salmiaks, mit Alkohol geschieht. Die Auflösung von Bor im Wasser ist gelb, mit einem Stich in's Grüne; wird sie mit Salmiakauflösung vermischt, so trübt sie sich, und nach einer Weile fällt der Bor zu Boden. Wird sie zur Trockne verdampft, so hinterlässt sie den Bor als einen durchscheinenden, gelblichgrünen Ueberzug, der bei vollkommenem Austrocknen undurchsichtig wird, Sprünge bekommt, und zu einem gröblichen, dem des ungelösten Theiles des Bors vollkommen gleichenden Pulver zerfällt. Durch Erhitzen im luftleeren Raume, oder in nicht Sauerstoff haltenden Gasarten, verliert der Bor diese Art von Auflöslichkeit in Wasser. Bor ist ein Nichtleiter der Elektricität; ob er durch Reiben selbst elek-

trisch werden kann, ist nicht ausgemittelt. Er schmuzt stark an den Fingern ab. Er wird weder von kochendem Wasser, noch von Alkalien oder Säuren verändert, ausser von Salpetersäure und Königswasser, welche davon zersetzt werden, während sich Bor zu Borsäure auflöst. Wird Bor im luftleeren Raume oder in Gasarten, welche keine Wirkung darauf haben, bis zum Weissglühen erhitzt, so erleidet er keine andere Veränderung, als dass er zusammenschrumpft, an Farbe dunkler und um so viel dichter wird, dass er in concentrirter Schwefelsäure untersinkt, was er zuvor nicht thut.

Bor hat eine sehr kräftige Verwandtschaft zum *Sauerstoffe.* Er entzündet sich an der Luft bei einer, etwas unter der des kochenden Baumöls liegenden Temperatur, verglimmt sehr lebhaft mit einem röthlichen Feuer, und wirft Funken wie Kohlenpulver. In Sauerstoffgas entzündet er sich noch leichter und verbrennt mit intensiver Hitze, und es zeigt sich dabei auf seiner Oberfläche eine schwache grünliche Flamme. Weder an der Luft noch im Sauerstoffgas brennt er vollkommen aus, weil die, durch die Verbrennung entstehende Borsäure schmilzt und endlich den Bor so umgiebt, dass er nicht mehr mit dem Sauerstoffe in Berührung kommen kann. Man muss ihn dann mit Wasser auswaschen, welches den unverbrannten Theil des Bors hinterlässt. Man glaubte anfangs, der unverbrannte Theil sei Boroxyd, aber ich habe nicht die geringste Verschiedenheit dieses Bors von anderem finden können; er befindet sich indess in demjenigen dichteren Zustande, in welchen er durch die Hitze versetzt wird. Mit Salpeter verpufft Bor beim anfangenden Glühen mit einer Heftigkeit, welche einer Explosion gleicht. Mit kohlensaurem Alkali gemengt und erhitzt, verbrennt er auf Kosten der Kohlensäure, es wird Kohle reducirt und die Masse davon geschwärzt. Wird Bor zu geschmolzenem kaustischen Alkali gesetzt, so entsteht ein Aufbrausen, es wird Wasserstoffgas entwickelt und der Bor auf Kosten des Wassers oxydirt. Wird der Versuch unterbrochen, so erhält man den nicht oxydirten Bor unverändert wieder, wenn das Alkali mit Wasser ausgezogen wird. Auf nassem Wege oxydirt sich Bor sehr leicht, wenn er mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt wird. In allen diesen Fällen bildet sich Borsäure, die einzige bis jetzt bekannte Oxydationsstufe von Bor.

Das Atom des Bors wiegt 136,204 und wird durch B bezeichnet. Er geht meist zu Doppelatomen Verbindungen ein. Ƀ wiegt 272,408. Die Borsäure besteht aus 31,19 Bor und 68,81 Sauerstoff, oder aus 1 Atom Bor und 3 Atomen Sauerstoff.

Bor geht, soviel man bis jetzt weiss, keine bestimmte Verbindung mit *Wasserstoff* ein, aber nach Davy enthält das Wasserstoffgas, welches sich beim Uebergiessen des mit einem Ueberschusse von Kalium reducirten Bors mit Wasser entwickelt, eine Spur von Bor, und Leopold Gmelin fand, dass, wenn Boreisen in Salzsäure aufgelöst wird, man ein Wasserstoffgas erhalte, welches wie *Asa foetida* riecht, und welches, wenn es über Wasser mit Chlor gemengt wird, von Borsäure trüb und nebelig wird; aber es enthält nur sehr wenig Bor. Diess zeigt folglich, dass es keine solche bestimmte chemische Verbindung mit Wasserstoff giebt, wie wir vorher bei den übrigen Metalloïden kennen gelernt haben; da man aber den Bor nicht als im Gase verdampft enthalten betrachten kann, so kann man wohl annehmen, dass sein Borgehalt von einer, dem Wasserstoffgase beigemengten, ähnlichen bestimmten Verbindung herrühre.

Schwefelbor. Mit Schwefel verbindet sich Bor, wenn er bis zum Weissglühen in Schwefelgas erhitzt wird; er entzündet sich dann und brennt mit rothem Feuer, aber der Schwefelbor bedeckt gewöhnlich den unverbrannten Antheil, so dass selten die Masse vollständig sich mit Schwefel verbindet. Da, wo diess geschehen ist, ist der Schwefelbor weiss und undurchsichtig. Das Meiste wird grau und hat fast dieselbe Farbe wie zuvor. Bor scheint sich in mehr als einem Verhältnisse mit Schwefel verbinden zu können. Der Schwefelbor, welchen man erhält, wenn die verbrannte Masse noch so lange glühend erhalten wird, bis sich das Schwefelgas an kälteren Theilen condensirt hat, wird von Wasser mit heftiger Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zu einer klaren, Borsäure haltenden Flüssigkeit aufgelöst. Dasjenige dagegen, welches beim Entzünden im Schwefelgase aus dem Feuer genommen und folglich im Schwefelgase erkalten gelassen wird, giebt bei der Auflösung im Wasser, ausser Schwefelwasserstoffgas, Schwefel in der Art feiner Zertheilung, welche Schwefelmilch (*Lac sulphuris*) ge-

nannt wird, und welche eine chemische Abscheidung von Schwefel bei der Auflösung anzeigt. Man hat angegeben, Bor und Schwefel könnten zu einer grünlichen Masse zusammengeschmolzen werden; diess ist aber nur ein mechanisches Gemenge, von welchem der Schwefel mit Hinterlassung unveränderten Bors abdestillirt werden kann.

Es ist nicht gelungen, Bor mit *Phosphor* zu verbinden.

Chlorbor. Frisch dargestellter Bor, der noch nicht im luftleeren Raume erhitzt worden ist, und noch nicht die durch die Hitze entstehende grössere Dichtigkeit angenommen hat, entzündet sich von selbst im Chlorgase und brennt mit Lebhaftigkeit, aber der dichtere Bor entzündet sich nicht darin ohne Hülfe äusserer Wärme. Das Produkt dieser Verbindung ist ein farbloses Gas, welches, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, einen dicken Dampf erzeugt. Dieses Gas wird am leichtesten auf die Weise dargestellt, dass man mitten in einem Stücke einer Barometerröhre eine kleine Kugel ausbläst, in welche der Bor gelegt wird. Durch diese Röhre leitet man trocknes Chlorgas, und wenn alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, so erhitzt man den Bor gelinde. Er entzündet sich, und man fängt nun das Gas, welches über den brennenden Bor gestrichen ist, in dem Quecksilberapparate auf. Es enthält gewöhnlich Chlor im Ueberschusse, welches durch Schütteln mit Quecksilber weggeschafft wird. Dieses Gas wird von Wasser absorbirt, wenn aber das Gefäss einen kleinen Durchmesser hat, so geschieht diess nicht in einem Augenblicke, weil das Gas vom Wasser zersetzt, und Chlorwasserstoffsäure und Borsäure gebildet wird, welche letztere sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit absetzt und das übrige Gas an der freien Berührung des Wassers hindert. Es ist auch in Alkohol auflöslich, welcher davon einen ätherartigen Geruch annimmt. Von Ammoniakgas wird es zu einem salzartigen flüchtigen Körper condensirt, der von einer Stelle des Gefässes zur andern sublimirt werden kann. 1 Volumen Chlorbor condensirt $1\frac{1}{2}$ Volumen Ammoniakgas. Der dicke Dampf, welchen dieses Gas an der Luft erzeugt, entsteht durch die Zersetzung des Gases durch die Feuchtigkeit der Luft, indem Chlorwasserstoffsäure und Borsäure entstehen, welche beide in diesem Falle ihre Gasform verlieren, so dass ihre kleinsten Theilchen in der Luft schwim-

men und sie nebelig und undurchsichtig machen. Da der Chlorbor das Wasser gerade in Chlorwasserstoffsäure und Borsäure zerlegt, so muss er aus 9,257 Th. Bor und 90,743 Th. Chlor bestehen, oder aus 1 At. Bor und 3 Doppelatomen Chlor = $B\text{Cl}^3$.

Fluorbor. (*Fluorborsäure*). Wird ein wasserfreies Fluormetall mit geschmolzener Borsäure vermischt und das Gemenge erhitzt, so entwickelt sich eine beständige Gasart, welche Fluorborgas genannt wird. Ist Fluor, wie es wahrscheinlich zu sein scheint, ein Salzbilder, so oxydirt sich in diesem Falle das Metall auf Kosten der Borsäure, und bildet mit einem andern Theile unzersetzter Borsäure ein borsaures Salz. Der reducirte Bor verbindet sich dann mit Fluor zu einem Gas, welches über Quecksilber aufgefangen werden muss. Es hat so viele Eigenschaften einer kräftigen Säure, dass ich es erst bei Beschreibung der Fluorwasserstoffsäure ausführlicher abhandeln will.

Verbindungen von Bor mit *Brom*, *Jod* und *Kohlenstoff* sind bis jetzt noch nicht bekannt.

11. Kiesel*) (*Silicium*).

Der Kiesel ist, nächst dem Sauerstoffe, der häufigste Bestandtheil unserer Gebirge. Er kommt auch, wiewohl nur in geringen Mengen, in der organischen Natur vor. In seinem isolirten Zustande ist er indessen noch nicht lange bekannt. Nachdem Davy entdeckt hatte, dass die feuerbeständigen Alkalien Oxyde seien, glückte es mir, zu zeigen, dass diess auch der Fall mit der Kieselerde sei, welche sich, mit Metallen, z. B. Eisen oder Kupfer, gemengt, von Kohlenpulver bei einer sehr hohen Temperatur reduciren liess, wobei Kieseleisen und Kieselkupfer erhalten wurden. Wenn

*) Da das Wort Kiesel nicht für sich allein, sondern nur als Zusatz gebraucht wird, wie z. B. Kieselerde, Kieselsteine u. s. w., so habe ich es für durchaus unrichtig gehalten, aus einer fremden Sprache ein Wort zur Bezeichnung des Radicales der Kieselerde zu entleihen. Wir verstehen folglich unter Kiesel den brennbaren Körper in der Kieselerde, und hieraus folgt ungezwungen Kieselsäure, kieselsaure Salze etc., statt des widerwärtigen: Siliciumsäure und siliciumsaure Salze.

sich das Kieseleisen in Chlorwasserstoffsäure auflöste, so bildete sich zugleich unaufgelöst bleibende Kieselerde, und es wurde mehr Wasserstoffgas als von reinem Eisen entwickelt. Davy versuchte nachher, Kiesel auf die Weise isolirt zu erhalten, dass er durch glühende Kieselerde Dämpfe von Kalium leitete. Er erhielt dann eine Masse, welche, mit Wasser übergossen, Wasserstoffgas entwickelte und ein bräunliches Pulver abschied, welches indess, unter fortwährender Entwickelung von Wasserstoffgas, in wenigen Augenblicken von Wasser aufgelöst wurde, während die Flüssigkeit eine olivengrüne Farbe annahm. Ich habe nachher gefunden, dass Kiesel auf zweierlei Arten erhalten werden hann: *a*) Wenn Kalium in Fluorkieselgas erhitzt wird. Das Metall überzieht sich mit einer Kruste, die allmählig schwarz wird und endlich springt, wobei sich das Metall entzündet und mit rothem Feuer brennt. Das Produkt der Verbrennung ist eine schlackige, braune Masse, welche, in Wasser geworfen, mit Heftigkeit Wasserstoffgas entwickelt und ein dunkel leberbraunes Pulver abscheidet, welches nicht weiter vom Wasser verändert wird. Diese Materie ist Kiesel, mechanisch gemengt mit einem schwerlöslichen Salze, welches aus Fluorkiesel und Fluorkalium besteht. Davy, so wie Thénard und Gay-Lussac, entdeckten, jeder von seiner Seite, diesen braunen Körper; da sie aber nicht das schwerlösliche Salz abschieden, so wurden sie veranlasst, zu glauben, er sei eine Verbindung von Kiesel mit dem Radicale der Flusssäure, welche beim Verbrennen flusssaure Kieselerde hervorbringe, die indess nur das Produkt von der Zersetzung des eingemengten Salzes durch die beim Verbrennen entstehende Hitze war. Dieses Salz kann jedoch vollkommen ausgewaschen werden, wiewohl diess nur langsam zu bewirken ist. *b*) Das eben genannte schwerlösliche Salz, welches in grosser Menge mit Leichtigkeit erhalten werden kann, wenn man wässrige Fluorkieselwasserstoffsäure mit Kali sättigt, wird wohl ausgewaschen und bei strenger, jedoch nicht zum Glühen reichender Hitze getrocknet, und dann mit $\frac{8}{10}$ bis $\frac{9}{10}$ seines Gewichts Kalium in einer Röhre von Eisen oder Glas vermengt (Platin wird davon sehr angegriffen), indem man das Kalium damit schmilzt und mit einem Eisendrathe sehr innig damit umrührt. Die Masse wird hierauf über einer Spirituslampe

erhitzt, wobei sie, noch ehe sie von aussen zu glühen angefangen hat, auf einmal glühend wird. Das Kalium verbrennt auf Kosten der Kieselerde und erzeugt eine leberbraune, zusammenhängende Masse, welche ein Gemenge von Fluorkalium und Kieselkalium ist, und womit noch ein unzersetzter Antheil des angewandten Salzes vermengt sein kann. Man bringt sie in kaltes Wasser, wobei eine starke Entwickelung von Wasserstoffgas entsteht, die bald aufhört. Sie wird durch die Zersetzung von Kieselkalium durch das Wasser verursacht, indem sich das Kalium zu Kali oxydirt und der Kiesel sich abscheidet. Sobald das Aufbrausen beendigt und die Flüssigkeit klar geworden ist, wird sie abgegossen. Sie ist alkalisch von gebildetem Kali. Es wird frisches Wasser aufgegossen, und auch dieses, nachdem es klar geworden, abgegossen. Weder dieses, noch das zuerst aufgegossene Wasser, darf warm sein, weil das freie Alkali mit Hülfe von Wärme die Oxydation und Auflösung des Kiesels bewirkt. Hierauf wird dieser mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, als dieses noch etwas auszieht. Obgleich das erste Waschwasser alkalisch ist, so werden die letzteren sauer, so dass sie Lackmuspapier röthen. Die Ursache hiervon ist die Auflösung des unzersetzten, schwerlöslichen Salzes, welches die Eigenschaft hat, Lackmuspapier zu röthen. — Je weniger Kalium man nimmt, um so mehr hat man von diesem Salze auszuwaschen und um so langsamer geht das Auswaschen vor sich. Um den Fluorkiesel in 10 Th. Salz zu zersetzen, sind 7 Th. Kalium nöthig, man muss aber noch etwas mehr zusetzen, welches sich mit dem Kiesel verbinden soll. Nimmt man einen grossen Ueberschuss von Kalium, so wird ein Kieselkalium gebildet, welches sich ganz und gar im Wasser auflöst.

Noch eine andere Darstellungsweise des Kiesels, die der vorhergehenden vielleicht vorzuziehen sein möchte, ist folgende: In die Mitte einer Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase bläst man eine Kugel aus, und legt in diese Kalium; auf das Kalium tropft man ein wenig Chlorkiesel, eine Flüssigkeit, deren Bereitung weiter unten angegeben ist, und fügt dann an das eine Ende der Röhre eine kleine Retorte voll Chlorkiesel, den man zum Sieden erwärmt. Das Kalium wird unterdessen über einer kleinen Lampe erhitzt,

wodurch der auf demselben befindliche Chlorkiesel gasförmig entweicht und aus dem Apparate die Luft austreibt. Sobald das Kalium trocken geworden ist, entzündet es sich und verbrennt auf Kosten des Chlorkieselgases, welches man nun rasch aus der Retorte zuströmen lässt. Zuletzt erhitzt man die Masse in der Kugel bis zum Glühen im Chlorkieselgas. Nach dem Erkalten treibt man allen Chlorkiesel durch einen Strom von trockner Luft aus der gelinde erwärmten Kugel aus, und löst alsdann die Masse in Wasser auf, welches das gebildete Chlorkalium aufnimmt und den Kiesel ungelöst lässt.

Man kann auch durch Glühen von Kieselerde mit Kalium Kiesel reduciren, man erhält aber dann nur sehr wenig und unreinen Kiesel. Der grösste Theil löst sich mit dem Kalium im Wasser auf, das Waschwasser wird grünlich und der Kiesel ist mit einer unlöslichen Verbindung von Kieselerde und Kali und mit unzersetzter Kieselerde vermengt.

Der Kiesel, so wie er nach dem Auswaschen und Trocknen erhalten wird, ist ein dunkelbraunes Pulver, das dem Bor so ähnlich ist, dass man sie wohl schwerlich dem Aeussern nach von einander unterscheiden kann. Indess ist es doch etwas dunkler an Farbe und brauner. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität; ob er durch Reiben elektrisch werden kann, konnte nicht ausgemittelt werden. Er färbt stark ab, so dass er sich im trocknen Zustande an Finger und alles, was er berührt, stark anhängt. Er kann nicht geschmolzen werden und hat mit der Kohle und dem Bor die Eigenschaft gemein, bei einer höheren Temperatur zusammenzuschrumpfen, dichter, schwerer und an Farbe dunkler zu werden. Er verändert seine Eigenschaften in bedeutenderem Grade als Kohle und Bor, so dass ich den Kiesel, vor und nach Einwirkung einer höheren Temperatur, besonders beschreiben muss. Kiesel vor dem Erhitzen ist an der Luft ziemlich leicht entzündlich und brennt mit grosser Lebhaftigkeit. Dabei verbrennt jedoch nicht mehr als ungefähr $\frac{1}{3}$, das Uebrige wird von der neugebildeten Kieselerde geschützt. Der auf diese Art verbrannte Kiesel hat wenig seine Farbe verändert, er ist nur etwas heller geworden. In Sauerstoffgas brennt er mit noch grösserer Lebhaftigkeit; aber auch dann bleiben bis zu $\frac{3}{5}$ vom Kiesel unverbrannt. Bei der Ver-

brennung in Sauerstoffgas wird, selbst wenn der Kiesel zuvor im luftleeren Raume bis nahe zum Glühen erhitzt worden war, und also kein Wasser mehr enthalten kann, eine Portion Wasser gebildet, und es wird auf dem verbrennenden Kiesel eine schwache, blaue Flamme sichtbar. Es geht hieraus hervor, dass er etwas Wasserstoff enthält, welcher sich, wenn das Kieselkalium vom Wasser zersetzt wird, mit dem Kiesel statt des Kaliums verbindet. Weder von Schwefelsäure, noch Salpetersäure, und auch nicht von einem Gemenge von Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure, wird er, selbst nicht, wenn diese damit gekocht werden, aufgelöst oder oxydirt. Dagegen wird er mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und selbst in der Kälte, von liquider Fluorwasserstoffsäure und von einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali mit Hülfe der Wärme aufgelöst. Kiesel nach dem Erhitzen, z. B. solcher, welcher erhalten wird, wenn Kiesel gebrannt hat und die gebildete Kieselerde mit Fluorwasserstoffsäure ausgezogen wird, ist dunkelchocolatenbraun, sinkt in concentrirter Schwefelsäure unter, ist sowohl an der Luft als in Sauerstoffgas vollkommen unentzündlich, wird nicht in der Löthrohrflamme verändert, nicht, wenn auf ihn im glühenden Zustande chlorsaures Kali gestreut wird, und verbrennt nicht, wenn er mit Salpeter zum gelinden Glühen erhitzt wird. Fluorwasserstoffsäure und eine Auflösung von kaustischem Kali wirken, selbst im Kochen, nicht darauf; er wird aber äusserst leicht von einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, aufgelöst. Dieses verschiedene Verhalten gleicht z. B. demjenigen der leichtentzündlichen Kohle, welche nach unterdrückter Verbrennung von Leinen entsteht, und welche von den Funken des Feuerstahls entzündet wird, und der schwer zu verbrennenden Kohle der Coaks oder der Holzkohlen, welche, nachdem sie der Hitze des Hohofens ausgesetzt waren, herunter in die Form fallen. Man kann den Kiesel in diesem Zustande erhalten, ohne ihn der Verbrennung zu unterwerfen, wenn Kiesel in einem kleinen bedeckten Platintiegel, der mehr als zur Hälfte damit angefüllt sein muss, zuerst sehr langsam und mit aufgelegtem Deckel erhitzt wird, wobei zuerst der Wasserstoff durch den Luftwechsel, welcher zwischen dem

Deckel des Tiegels statt findet, verbrennt und dann bis zum vollen Weissglühen erhitzt wird, das eine Weile anhalten kann. Hierauf zieht man die, den Kiesel verunreinigende Kieselerde mittelst Fluorwasserstoffsäure aus, und es bleibt dann nach dem Auswaschen der Kiesel rein zurück. Wird der Kiesel nach einer solchen Glühung mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, so überzieht sich die Flüssigkeit mit einer glänzenden Haut, die jeden herausfallenden Tropfen umgiebt. Diese Haut besteht aus Kiesel, welcher sich über die Oberfläche der Flüssigkeit ausbreitet, und wenn man sie wegnimmt, so bildet sich bei der geringsten Bewegung sogleich wieder eine neue. Wird Kiesel auf ein Filter genommen und gewaschen, so bleibt nach dem Trocknen viel davon auf dem Papiere hängen, was man wieder erhalten kann, wenn das Papier zu Asche verbrannt und die Asche zuerst mit Wasser und dann mit Fluorwasserstoffsäure gewaschen wird.

Das Atom des Kiesels wiegt 277,312 und wird mit Si bezeichnet. Der Kiesel hat eine grosse Verwandtschaft zum *Sauerstoffe*, sie wird aber erst bei sehr hoher Temperatur wirksam. Bis jetzt kennen wir davon nur ein einziges Oxyd, die Kieselerde, welche, ihrer Eigenschaften wegen, richtiger Kieselsäure heissen muss. Um Kiesel vollkommen zu oxydiren, mengt man ihn mit trocknem kohlensauren Kali oder Natron und erhitzt das Gemenge. Bei geringen Mengen desselben brennt er auf Kosten der Kohlensäure bei einer Temperatur, welche noch weit unter der Glühhitze liegt, mit grosser Lebhaftigkeit ab, es wird Kohlenoxydgas entwickelt, und die übrigbleibende Masse ist von reducirter Kohle schwarz gefärbt. Je mehr man kohlensaures Alkali anwendet, um so stärkere Hitze ist zur Entzündung erforderlich, und um so schwächer wird die Feuererscheinung, so dass, wenn man viel kohlensaures Alkali genommen hat, gar kein Feuer entsteht, die Masse nicht schwarz, und nur Kohlenoxydgas entwickelt wird. Das Produkt dieser Verbrennung ist kieselsaures Kali oder Natron. Geschmolzener Salpeter wirkt nicht auf Kiesel, aber beim Glühen entsteht eine geringe und langsame Gasentwickelung, die von einer anfangenden Oxydation des Kiesels herzurühren scheint; setzt man dann etwas wasserfreies kohlensaures Alkali zu, so ver-

pufft der Kiesel sogleich auf Kosten desselben. Diese paradoxe Erscheinung, dass Kiesel, von glühendem salpetersauren Kali umgeben, das mit so grosser Heftigkeit den grössten Theil der übrigen brennbaren Körper verbrennt, auf Kosten von kohlensaurem Kali, auf welches so wenige Körper wirken, verbrennt, ist auf folgende Art zu erklären: die Verwandtschaft des Kiesels zum Sauerstoff wird durch die Gegenwart eines Alkali's wirksam, womit sich die Kieselsäure verbinden kann, gleich wie sich der Zink durch die Gegenwart einer Säure, womit sich das Zinkoxyd verbinden kann, auf Kosten des Wassers oxydirt. Die Kohlensäure ist eine so schwache Säure, dass sie nicht die Wirkung des Alkali's in dieser Hinsicht verhindert, und da Kiesel eine viel grössere Verwandtschaft zum Sauerstoffe hat, als Kohlenstoff, so oxydirt er sich auf Kosten der Kohlensäure. Die Salpetersäure dagegen ist eine starke Säure, welche durchaus diese Wirkung des Alkali's im Salpeter auf den Kiesel verhindert, dessen Anziehung zum Sauerstoffe bei dieser Temperatur noch unwirksam ist. Erhitzt man aber das Gemenge von Kiesel und Salpeter zum vollen Weissglühen, so verbrennt es mit ungewöhnlicher Heftigkeit, auf Kosten der Salpetersäure. Der Kiesel verbrennt auch mit Feuererscheinung auf Kosten des Wassers, welches in den geschmolzenen kaustischen Alkalien enthalten ist; er verändert aber weder die Borsäure noch das borsaure Natron, wenn er damit geschmolzen wird. Die Kieselsäure besteht aus 48,02 Kiesel und 51,98 Sauerstoff, was 1 Atom Kiesel und 3 Atome Sauerstoff ausmacht.

Schwefelkiesel. Wird Kiesel bis zum Weissglühen in Schwefelgas erhitzt, so entzündet er sich und brennt mit einem rothen Feuer, und diess geschieht auch mit solchem, welcher sich nicht mehr in Sauerstoffgas entzünden lässt. Die Verbindung geht, wie die mit Sauerstoff, nur unvollständig vor sich, und ein Theil wird von dem schon verbrannten vor weiterer Verbrennung geschützt. War die Verbrennung vollständig, so erhält man eine weisse, erdige Masse, welche nicht von trockner Luft verändert, und auch beim Glühen nur langsam unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt wird. Von Wasser wird sie dagegen sehr schnell zersetzt. Die geringste Feuchtigkeit in der Luft

entwickelt daraus den Geruch von Schwefelwasserstoffgas, und in Wasser geworfen, wird sie vollständig mit starker Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Die Kieselsäure, welche sonst in Wasser unauflöslich ist, erhält sich nun aufgelöst. Es setzt sich kein Schwefel ab, woraus also hervorgeht, dass der Kiesel gerade so viel Wasserstoff entwickelt, als nöthig ist, um mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff zu bilden. Der Schwefelkiesel besteht folglich aus 1 Atom Kiesel und 3 At. Schwefel, d. h. in 100 Theilen, aus 30 Th. Kiesel und 70 Th. Schwefel. Der mit Schwefel nicht vollkommen gesättigte Kiesel hat eine aschgraue Farbe, verhält sich aber im Uebrigen wie der vorige, mit dem Unterschiede, dass er bei der Auflösung im Wasser den noch freien Kiesel ungelöst zurücklässt.

Mit *Phosphor* konnte Kiesel noch nicht verbunden werden.

Chlorkiesel. Wird Kiesel in einem Strome von Chlorgas erhitzt, so entzündet er sich und brennt. Wird das, über den Kiesel gegangene Gas in eine abgekühlte Vorlage geleitet, so wird Chlorkiesel als eine gelbliche Flüssigkeit condensirt, deren Farbe jedoch von absorbirtem Chlorgase herzurühren scheint. Mit geringeren Umständen und in Menge erhält man diese Verbindung, wenn man fein zertheilte Kieselsäure mit Kohlenpulver und Oel zu einem steifen Teig anmacht, die Masse in einem verdeckten Tiegel verkohlt und darauf in kleine Stücke zerbricht, welche man in eine Porzellanröhre legt, durch die man aus einem damit verbundenen Entwickelungsapparat durch Chlorcalcium getrocknetes Chlorgas leitet. Während des Durchströmens des Chlorgases wird die Porzellanröhre zum Glühen erhitzt, die Kohle vereinigt sich alsdann mit dem Sauerstoff der Kieselsäure zu Kohlenoxyd, und das Chlor mit dem Kiesel zu Chlorkiesel. Beide werden in eine künstlich abgekühlte Vorlage geleitet, worin sich der Chlorkiesel verdichtet, während das Kohlenoxydgas entweicht. Der so angesammelte Chlorkiesel enthält überschüssiges Chlor aufgelöst, von dem man ihn durch Schütteln mit Quecksilber befreit, dem man ohne Gefahr etwas Kalium zusetzen kann. Sobald er nicht mehr nach Chlorgas riecht, unterwirft man ihn nochmals einer Destillation.

Der Chlorkiesel ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit; sie

kocht bei + 50°, nach Serullas. Sie hat einen sauren, stechenden Geruch, der, wie das Cyangas, die Schleimhaut der Nase und die Augen reizt; sie raucht stark an der Luft, von deren Feuchtigkeit sie in Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure zersetzt wird. Sie röthet ein Stück eingetauchtes Lackmuspapier noch weit über der eingetauchten Stelle. In Wasser getropft, fliesst sie oben auf; grossentheils wird sie davon aufgelöst, setzt aber doch etwas Kieselsäure gallertförmig ab. Wird ein Tropfen Chlorkiesel von einem Tropfen Wasser berührt, so fliesst ersterer um letzteren herum, es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäuregas und der Wassertropfen gelatinirt von Kieselsäure. Kalium wird davon nicht verändert; werden sie aber zusammen erhitzt, so verwandelt sich die Flüssigkeit in Gas, worin sich das Kalium, wenn es eine höhere Temperatur erlangt hat, entzündet und verbrennt; man erhält Kieselkalium und Chlorkalium. Wenn Kiesel in Chlorgas verbrennt, so bleibt die Kieselsäure, womit er verunreinigt sein konnte, zurück. Ist der Kiesel rein und das Chlorgas frei von atmosphärischer Luft, so bleibt kein Rückstand. Der Chlorkiesel besteht aus 17,3 Kiesel und 82,7 Chlor, oder aus 1 Atom Kiesel und 3 Doppelatomen Chlor, = $Si\dot{C}l^3$.

Bromkiesel. Wenn man dampfförmiges Brom über ein glühendes Gemenge von Kohle und Kieselsäure leitet, so entsteht Bromkiesel, welche Verbindung zuerst von Serullas dargestellt worden ist. Das Brom wirkt hierbei weniger kräftig als das Chlor. Man bedient sich daher zum Glühen der Masse lieber einer engen und langen Porzellanröhre, um das Uebergehen eines zu grossen Ueberschusses von Brom zu vermeiden. Ueberschüssige Kohle dagegen veranlässt die Bildung von ein wenig Bromkohlenstoff. Der auf diese Weise erhaltene Bromkiesel bildet ein gelbes Liquidum, welches mit Quecksilber gut umgeschüttelt und destillirt werden muss. Bei diesem Schütteln erwärmt er sich und verdickt sich zu einem Magma, welches jedoch bei der Destillation dem grössten Theil nach als farbloser, dünnflüssiger Bromkiesel übergeht, während in der Retorte das Bromquecksilber zurückbleibt.

Der Bromkiesel ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum, welches zwischen — 12° und — 15° fest

wird. Sein Geruch hat etwas Aetherartiges, was von beigemischtem Bromkohlenstoff herrührt. Sein Kochpunkt liegt zwischen + 148 und 150°. Er sinkt in Schwefelsäure unter. Zu Wasser verhält er sich wie der Chlorkiesel. Auch die Schwefelsäure wird davon zersetzt, indem sich Kieselsäure und schweflige Säure bilden und Brom frei wird. Kalium entzündet sich darin bei ganz gelinder Erwärmung, unter Explosion der Masse. Er besteht aus 1 Atom Kiesel und 3 Doppelatomen Brom, $SiBr^3$, und enthält in 100 Theilen 25,34 Kiesel und 74,66 Brom.

Eine Verbindung von Kiesel mit *Jod* ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Fluorkiesel. Kiesel verbindet sich mit Fluor, wenn er in Berührung mit Fluorwasserstoffsäure kommt. Man erhält diese Verbindung in Gestalt eines nicht coërciblen Gases, wenn Flussspath (ein Mineral, welches aus Fluor und Calcium besteht) mit Schwefelsäure und Kieselsäure gemengt und das Gemenge erhitzt wird. Das Gas fängt man über Quecksilber auf. Es hat, wie das Fluorborgas, Charaktere einer Säure, und soll unter diesen näher beschrieben werden.

Kohlenstoffkiesel. Wird Kiesel mit solchem Kalium reducirt, welches durch Glühen von kohlensaurem Kali mit Kohle erhalten und nur durch Schmelzen gereinigt worden ist, so bekommt man ein Gemenge von Kiesel mit Kohlenstoffkiesel. Es ist etwas dunkler als gewöhnlicher Kiesel und giebt beim Verbrennen kohlensaures Gas. Der Kohlenstoffkiesel ist so zusammengesetzt, dass die Kieselsäure, welche gebildet wird, eben so viel wiegt, wie der Kohlenstoffkiesel vor der Verbrennung wog, woraus hervorgeht, dass der Kohlenstoffkiesel aus 1 Atom Kiesel und 4 Atomen Kohlenstoff besteht, deren letzteren Gewicht beinahe eben so viel beträgt, wie das von 3 Atomen Sauerstoff. Der unverbrannte Theil wird dabei immer kohlenfreier Kiesel.

Der Kiesel verbindet sich auch mit den Metallen, aber nur, wenn in dem Augenblicke, in dem er frei wird (im *status nascens*), ein Metall zu seiner Aufnahme gegenwärtig ist. Einmal isolirt, verbindet er sich nicht mehr mit ihnen. Platin z. B. ist einer von denjenigen Körpern, welche sich sehr begierig mit Kiesel verbinden; aber Kiesel kann ohne Nachtheil in einem Platintiegel bis zum stärksten Weissglü-

hen erhitzt werden. Wird dagegen der Kiesel in einem Platintiegel reducirt, so verbindet sich das Platin bis tief in seine Masse mit Kiesel.

Die Metalloïde mit Sauerstoff und mit Wasserstoff, ihre Oxyde, Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren.

Die Atmosphäre *).

Unter Atmosphäre oder Dunstkreis unserer Erde verstehen wir eine Schicht von gasförmigen Körpern, welche die Oberfläche der Erdkugel umgiebt und aus solchen Stoffen besteht, denen es an hinlänglicher Cohäsionskraft fehlt, um feste oder tropfbarflüssige Gestalt anzunehmen, und die durch ihre Vereinigung mit Wärmestoff der Einwirkung der Schwerkraft und anderer mechanischer Kräfte, die sie in festere Gestalt zu versetzen suchen, widerstehen. Sie werden bloss durch die Anziehungskraft der Erdmasse zurückgehalten, und würden sich, wenn diese nicht wäre, in das Unendliche ausbreiten. Daher sind sie auch zunächst der Erdoberfläche, wo die Anziehungskraft am stärksten ist, am dichtesten, und nehmen mit der Höhe an Dichtheit ab, so dass sie sich endlich in einem luftleeren Raume endigen.

Untersuchungen von Faraday haben es ausser Zweifel gesetzt, dass die gasförmigeu Substanzen, bei jedem, nach Temperatur und Natur des Körpers, verschiedenen Grade von Dünnheit, eine horizontale Oberfläche haben. So erheben sich zum Beispiel in einem verschlossenen Gefässe, worin Schwefelsäure, Quecksilber oder andere wenig flüchtige Substanzen enthalten sind, die Dämpfe dieser Körper nur bis

---

*) Indem ich unter dieser Ueberschrift die Atmosphäre anführe, ist es nicht meine Meinung, die Luft als eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff zu betrachten; ich finde aber keine Stelle, wo ihre Beschreibung besser hinpasste, als gerade neben dem Wasser, welches sogleich darauf folgt.

zu einer gewissen Höhe über die Oberfläche der Flüssigkeit, wovon man sich leicht durch Reagentien überzeugen kann, die man in verschiedenen Höhen eingebracht hat. Hängt man in einem langen cylindrischen Gefässe in verschiedenen Höhen über Quecksilber Goldblätter auf, und lässt den Apparat in Ruhe stehen, so amalgamiren sich die Goldblätter nur bis zu einer gewissen Höhe und nicht darüber hinaus; bei 0^0 findet diese Wirkung nur ganz dicht über der Oberfläche des Quecksilbers statt, während sie bei $+ 10^0$ einige Zoll hoch über demselben, und bei $+ 20^0$ schon 10 Zoll hoch bemerkbar ist. Hieraus möchte also hervorgehen, dass die in der Atmosphäre enthaltenen dampfförmigen Körper sich nicht bis zu der Höhe der eigentlichen Luft erheben, sondern ihre horizontale Oberfläche tiefer als die der letzteren haben.

Ueber die Begränzung der Atmosphäre ist man lange verschiedener Meinung gewesen. Zwar hatte de Laplace aus den Gravitationsgesetzen zu beweisen gesucht, dass die Atmosphäre sich nicht in's Unendliche erstrecken könne, aber die bündigsten Beweise dagegen verdanken wir Wollaston. Wenn der Weltraum mit einer ausserordentlich dünnen atmosphärischen Luft gefüllt sein sollte, so müssten die darin befindlichen Weltkörper, jeder rings um sich, einen Theil davon condensiren, der seiner Masse und Attractionskraft proportional wäre, und mithin müssten, in unserem Planetensystem, die Sonne, Jupiter und Saturn mit weit grösseren Atmosphären umhüllt sein, als die Erde. Wollaston hat aber, bei dem Durchgang des Planeten Venus durch die Sonnenscheibe, keine solche Refraction beobachten können, wie sie statt finden müsste, wäre die Sonne von einer gasförmigen, an Dicke zunehmenden Hülle wirklich umgeben. Auch die Beobachtungen von den Verfinsterungen der Jupitersmonde zeigen zur Genüge, dass Jupiter mit keiner atmosphärischen Refraction umgeben ist, wodurch also erhellet, dass die Atmosphäre eine Eigenthümlichkeit unserer Erde ist, und daher bestimmte scharfe Gränzen haben muss.

Wie hoch die Atmosphäre hinauf reiche, lässt sich nach dem Barometerstande und nach den bekannten Verdichtungs-Gesetzen berechnen; man nimmt ihre Höhe nach einer Mittelzahl

zahl zu $9\frac{2}{3}$ geographischen Meilen an. Ihre Gestalt ist, wie die der Erdkugel, sphäroidisch; aber der durch ihren Aequator gehende Durchmesser ist im Verhältniss gegen ihre Achse weit grösser, als es bei der Erde der Fall ist, weil die Erwärmung des mittleren Theils der Erdkugel die Luft hier verdünnt, und zwischen den Wendekreisen einen emporsteigenden Strom bildet, welcher von den Polen aus in gleichem Maasse wieder ersetzt wird.

Die Atmosphäre hat, wie das Meer, Ebbe und Fluth, die durch Einfluss der Sonne und hauptsächlich des Mondes erzeugt wird, jedoch am Barometer nicht wahrgenommen werden kann, weil die erhöhte Luftsäule von der Anziehungskraft des Mondes getragen wird. Zwischen den Wendekreisen hat die Atmosphäre zugleich eine tägliche Ebbe und Fluth, die auf das Barometer wirkt. Die Luft wird nämlich jeden Tag von 4 Uhr des Morgens an immer schwerer und schwerer, erhält sich so bis um 12 Uhr; wird dann wieder nach und nach leichter bis 4 Uhr Nachmittags, nimmt nachher bis 10 Uhr Abends wieder an Schwere zu, bleibt so bis 12 Uhr des Nachts stehen, und wird endlich bis 4 Uhr des Morgens wieder leichter. Jedoch sind die Verminderungen bei Nacht nur halb so gross, wie die am Tage. Die Ursache davon liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der ungleichen Erwärmung der Atmosphäre, wodurch über denjenigen Theilen des Erdbodens, welche am stärksten erwärmt werden, ein steter aufsteigender Strom von erwärmter Luft unterhalten wird; diess ist am Tage zwischen 10 Uhr und 4 Uhr der Fall, wo die Atmosphäre auf der entgegengesetzten Seite der Erde, welche Nacht hat, in derselben Gestalt erhalten werden muss.

Die Stoffe, aus welchen die Atmosphäre zusammengesetzt ist, können sehr mannigfaltig sein. Als Hauptbestandtheile sind indessen nur vier zu betrachten, nämlich Stickgas, Sauerstoffgas, Wassergas und Kohlensäuregas, wovon die beiden ersteren so wenig veränderlich sind, dass man sie mit vollem Rechte als in einem unveränderlichen Verhältnisse vorhanden annehmen kann. Man hat bei aërostatischen Versuchen mehrere 1000 Klaftern über der Erdoberfläche, ferner auf hohen Bergen, in Thälern, unter der Mittagslinie und in der Nähe der Pole Luft aufgefangen, und hat sie über-

all von einerlei Zusammensetzung gefunden. — Ihr Gehalt an Wassergas hingegen ist, je nach der verschiedenen Temperatur der Luft und je nachdem die Erdoberfläche mehr oder weniger Feuchtigkeit enthält, äusserst veränderlich; die Menge des Kohlensäuregases aber verändert sich nach den Jahreszeiten, und nachdem durch Thiere, Pflanzen und durch das Verbrennen mehr oder weniger davon entwickelt wird. Die atmosphärische Luft besteht aus $78\frac{999}{1000}$ Theilen Stickgas, 21 Theilen Sauerstoffgas, und etwa 4 Zehntausendtheilen Kohlensäuregas, dem Volumen nach *).

---

*) Ueber den veränderlichen Kohlensäuregehalt der Luft hat De Saussure sehr genaue Untersuchungen angestellt, deren Resultat in der Kürze folgendes ist: 10000 Volumentheile atmosphärische Luft enthalten nach einer Mittelzahl 4,15 Th. Kohlensäuregas. 5,74 war das Maximum und 3,15 das Minimum in der Gegend von De Saussure's Landgut Chambeisy bei Genf. Regen vermindert den Kohlensäuregehalt der Luft; allein es ist nicht unmittelbar das Herunterfallen des Regens, was hier einwirkt, sondern die Wirkung ist mittelbar und beruht darauf, dass sich bei Durchnässung der Erde der Kohlensäuregehalt der Luft vermindert, und beim Austrocknen vermehrt. Darum ist ein Platzregen, in Folge dessen das Ombrometer stark gefüllt wird, zuweilen ganz ohne Wirkung, während bei derselben Wassermenge, wenn sie sich bei einem anhaltenden Landregen ansammelt, eine bedeutende Veränderung beobachtet wird. Während eines trocknen Winters mit Frost und trockner Erde ist der Kohlensäuregasgehalt grösser, bei Thauwetter geringer. De Saussure fand ihn im Februar zwischen 4,52 und 3,66 variirend; es ist diess natürlicherweise nur ein Beispiel und die Veränderlichkeit niemals constant. Ueber grossen Seen ist der Kohlensäuregehalt geringer, als über dem Lande. Die Abweichung kann bis zu 0,5 auf 10000 gehen, und war nach einer Mittelzahl von 18 vergleichenden Versuchen 0,21, nämlich bei Vergleichung der Luft über dem Genfersee mit der Luft von dem wenig entfernt davon liegenden Chambeisy. Natürlicherweise ist die Verschiedenheit am grössten bei ruhigem Wetter. In der Stadt Genf fand De Saussure den Kohlensäuregehalt der Luft, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden Versuchen zwischen Genf und seinem Landgut, um 0,31 Th. auf 10000 Th. Luft vermehrt; aus theoretischen Gründen dürfte auch ein grösserer Gehalt an viel bewohnten Stellen vermuthet werden. Auf den in dieser Gegend befindlichen sehr hohen Bergen fand er den Kohlensäuregehalt grösser als auf dem flachen Lande, und auf Bergen wenig verschieden bei Tage und bei Nacht, während er dagegen in der Ebene so variirt, dass er in der Nacht, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden

Jeder Cubikzoll atmosphärischer Luft wiegt nach einer Mittelzahl 0,4681 Gran oder nicht ganz $\frac{1}{2}$ Gran; die Luft ist folglich über 770mal leichter als das Wasser, und die Erdoberfläche wird von derselben mit gleicher Kraft gedrückt,

---

Versuchen, um 0,34 Th., auf 10000 Th. Luft, grösser ist, als bei Tage. Die Veränderung geschieht gewöhnlich in den ersten Stunden nach Sonnen-Aufgang, und Nachmittags zwischen 4 und 8 Uhr für die Breite von Genf. Zwischen 9 Uhr Morgens und 3 Uhr Nachmittags ist der Kohlensäuregehalt so wenig veränderlich, dass die gefundenen Verschiedenheiten wohl nur Beobachtungsfehler sein mögen. Auch bei feuchter Witterung ist der Kohlensäuregehalt in der Nacht grösser. Stürme, indem sie dazu beitragen, die kohlensäurehaltigere Luft der höheren Regionen mit der der unteren zu vermischen, tragen dazu bei, den Kohlensäuregehalt zu vermehren; jedoch ist der Unterschied meist nicht gross und nur aus zahlreichen Beobachtungen zu ersehen. Als Mittelzahl von 17 Vergleichungen fand De Saussure auf 10000 Th. Luft, 0,22 Kohlensäuregas, bei stürmischer Luft mehr als bei ruhiger. Stürme verhindern, dass der Kohlensäuregehalt zwischen Tag und Nacht bedeutend verschieden werde. Was die Ursachen betrifft, welche diese Veränderungen in dem Kohlensäuregehalt der Luft veranlassen können, ist es klar, dass sie zum Theil von der Vegetation und von der veränderlichen Temperatur und Feuchtigkeit der Erde herrühren, indem die Dammerde unaufhörlich zersetzt wird, und darnach zuweilen mehr, zuweilen weniger Kohlensäuregas liefert; allein De Saussure findet doch diese Ursachen für nicht zureichend, und glaubt, dass man erst dann den ganzen Grund dieser Veränderlichkeiten einsehe, wenn man dazu den Einfluss rechnete, welchen die Luftelektricität auf das Kohlensäuregas ausübe. Diesen nicht so ganz klaren Zusatz versucht er durch Anführung folgender Versuche begreiflich zu machen: Wird reines Wasserstoffgas mit kohlensäurefreier atmosphärischer Luft gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet, so erhält man nach der Verbrennung von 2000 Volumentheilen Luft ungefähr 1 Th., oder genauer 0,94 Kohlensäuregas. Diess beweise, dass die Luft eine brennbare kohlenhaltige Gasart enthalte, was sich in einer Menge sorgfältig wiederholter Versuche bestätigt habe. Diese Gasart könne aber wohl nur Kohlenoxydgas sein, von dem man wüsste, dass es durch zersetzende Einwirkung elektrischer Funken aus Kohlensäuregas gebildet werden könne. Hieraus schliesst De Saussure, dass in Folge einer Scintillation, die bei trockner Witterung zwischen unsichtbaren, in der Luft schwebenden Theilchen (des molécules imperceptibles) wohl denkbar sei, wahrscheinlich das Kohlensäuregas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas zerlegt werde; — eine Hypothese, die wir auf sich beruhen lassen müssen.

als wenn sie von einer 76 Centimeter (= 28 Zoll $\frac{9}{10}$ Linie altfranzösisches Maass) hohen Schicht Quecksilber bedeckt wäre. Dieser Luftdruck verursacht die Erscheinung, welche die Alten durch den Abscheu vor dem leeren Raume erklärten. Es wird nämlich dadurch Wasser oder Quecksilber in einer umgestürzten Flasche erhalten, wenn die Oeffnung derselben eng genug ist, oder unter die Oberfläche eines flüssigen Stoffes gesenkt wird. Ist aber ein solches Gefäss so hoch, dass die darin eingeschlossene Wasser- oder Quecksilbersäule mehr wiegt, als eine gleich starke Säule Luft von der Höhe der ganzen Atmosphäre, so sinkt dieselbe so weit nieder, bis sie mit der entgegenwiegenden Schwere des Luftkreises in's Gleichgewicht kommt. Wenn man z. B. eine 30 Pariser Zoll lange Glasröhre mit Quecksilber füllt, sie sodann umwendet und das untere offene Ende in Quecksilber stellt, so sinkt das Quecksilber in der Röhre bis zu 28 Zoll $\frac{9}{10}$ Linien herab, und lässt einen leeren Raum von 1 Zoll $\frac{1}{10}$ Linie. Daraus entstand das Barometer, ein Werkzeug, womit sich durch die abwechselnde Höhe der Quecksilbersäule die Veränderung des Luftdrucks bestimmen lässt. —

Jeder Quadratfuss der Erdoberfläche trägt bei 76 Centimeter oder 336,9 Pariser Linien Barometerhöhe ein Gewicht von $2216\frac{2}{3}$ Pfund, welches bei jeder Linie, um welche das Barometer steigt oder fällt, um 6,5795 oder ungefähr $6\frac{9}{16}$ verändert wird.

Wenn man die Bestandtheile der atmosphärischen Luft nach dem Gewichte bestimmt, findet man ihre relative Menge, wie folgt: Stickgas 75,55; Sauerstoffgas 23,32; Wassergas (nach der Wassergehalts-Capacität der Luft bei ihrer Mitteltemperatur von + 10° berechnet) 1,03, und Kohlensäuregas 0,10. — Der Druck, welchen jede dieser Gasarten für sich bei 76 Centimeter oder 336,9 Pariser Linien Barometerstande auf die Quecksilbersäule ausübt, entspricht folgenden Barometerhöhen:

das Stickgas	= 57,4180	Centimeter	oder	254,52795	P. L.
— Sauerstoffgas	= 17,7232	—	—	78,56508	—
— Wassergas	= 0,7828	—	—	3,47007	—
— Kohlensäureg.	= 0,0760	—	—	0,33690	—
	76,0000	—	—	336,90000	—

Das absolute Lichtbrechungs-Vermögen der Luft ist: 0,0005891712, und ihr relatives wird zu 1,000 angenommen. Die specifische Wärme nimmt man, bei der Vergleichung mit Gasarten, ebenfalls zu 1,00 an; mit der specifischen Wärme eines gleichen Gewichts Wasser aber verglichen, beträgt sie 0,2669. Bei Verdünnung der Luft wird ihre Wärme-Capacität nach einem noch nicht ausgemittelten Verhältnisse erhöht, was jedoch, so viel man bis jetzt gefunden hat, mit der Verdünnung nicht proportional zu sein scheint.

Die Luft ist höchst elastisch; sie kann so zusammengedrückt werden, dass die stärksten Werkzeuge sie nicht mehr einzuschliessen vermögen, ohne dass sie desshalb ihre Spannkraft und Gasgestalt einbüsst; eben so lässt sie sich ausserordentlich verdünnen. Dabei verhält sich ihre Elasticität, oder richtiger ihre Ausdehnungs- (Expansions-) Kraft, umgekehrt wie ihr Volumen, d. h. das Vermögen der Luft, sich auszudehnen, nimmt in demselben Verhältnisse zu, in welchem ihr Volumen beim Zusammendrücken abnimmt, oder vermindert sich in demselben Maasse, als dieses beim Ausdehnen grösser wird. (Mariotte's Gesetz.) — Das Werkzeug, womit man die Veränderungen der Dichtheit der Luft misst, heisst ein Manometer. — Eine Luftpumpe hingegen ist ein Instrument, womit man die Luft aus dazu eingerichteten Gefässen auspumpen kann. Man kann damit keinen völlig luftleeren Raum hervorbringen, sondern nur die Luft bis in's Unendliche verdünnen. In der Barometerröhre ist das obere leere Ende ein vollkommen luftleerer Raum; man pflegt ihn, nach dem Erfinder des Barometers, die Torricellische Leere zu nennen.

Die Luft wird durch die Wärme von 0° bis + 100° etwas weniges über $\frac{1}{3}$ ihres Volumens ausgedehnt, so dass 100 Cubikzoll 0° warme Luft, wenn sie bis zu + 100° erhitzt werden, 137,5 Cubikzoll einnehmen; oder die Luft dehnt sich auf jeden Thermometergrad um 0,00375 ihres Volumens, bei 0° gemessen, aus, und diese Ausdehnung bleibt sich bei allen Graden vollkommen gleich, wie ich schon bei der Beschreibung des Thermometers angeführt habe. Nach H. Davy's Versuchen gilt diess auch für die Fälle, wenn die Luft zusammengedrückt oder verdünnt ist. Die erwärmte und ausgedehnte Luft wird leichter, steigt in die Höhe und wird

von kälterer und dichter Luft ersetzt, so lange die Erwärmung fortdauert, wodurch ein aufsteigender Strom oder Zug über der erwärmten Stelle entsteht.

Die Temperatur des Luftkreises ist zunächst der Erde am wärmsten, weil die Luft, als Lichtleiter, die Lichtstrahlen nicht zerlegen, und daher durch sie nicht erwärmt werden kann, bevor nicht der Wärmestoff auf der undurchsichtigen Oberfläche des Erdbodens ausgeschieden worden ist. Die dadurch erwärmte Luft steigt empor, mischt sich aber allmählig wieder mit der oberen kälteren und wird dadurch abgekühlt. Daher findet man die Atmosphäre desto kälter, je höher man kommt, so dass ihre Temperatur einige tausend Klaftern über der Erdoberfläche, selbst im wärmsten Sommer, tief unter den Gefrierpunkt herabsinkt. Diess muss auch, wiewohl in weit ansehnlicherer Höhe, über dem Aequator der Fall sein, und die Wärme der Luft muss hier in der Höhe, wo die dichteren Regionen der Luft aufhören, völlig eben so gering, als unter den Polen sein. Daher schmilzt auch der Schnee auf hohen Bergen nicht, selbst wenn diese unter der Linie liegen, und solche Berge stellen im Kleinen Landstriche von gleichem Klima und Naturprodukten dar, wie sie die Natur von der Linie bis zu den Polen im Grossen aufstellt.

Wenn man brennbare Körper in der atmosphärischen Luft bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so entzünden sie sich und brennen, wobei die Luft ihr Sauerstoffgas verliert und der Stickstoff zurückbleibt, aber gewöhnlich mit gasförmigen Produkten der Verbrennung vermischt, und daher auch untauglich, das Verbrennen weiter zu unterhalten. Beim Verbrennen bildet die erhitzte und ihres Sauerstoffgases beraubte Luft einen aufwärts steigenden Strom, und wird fortwährend durch den Zutritt kälterer Luft von unten wieder ersetzt. Ohne diesen Umstand würde das Verbrennen nach wenigen Augenblicken aufhören, sobald nämlich das Sauerstoffgas verzehrt wäre, welches den brennenden Körper zunächst umgiebt. Daher brennt das Feuer schlecht, oder verlöscht gänzlich in solchen Feuerstätten, die wenig Zug haben, d. h. wo die wärmere und stickstoffreichere Luft verhindert ist, mit Leichtigkeit aufzusteigen und der kälteren Luft Platz zu machen, die ihren Sauerstoff noch enthält. Je

heftiger dagegen der Zug ist, desto schneller geht der Luftwechsel um den brennenden Körper von statten, desto heftiger muss dieser brennen und desto mehr Sauerstoff muss er in jedem Augenblicke verzehren. Daher kann man durch starkes Zublasen den Luftwechsel bis zu solchem Grade erhöhen, dass der brennende Körper in einer gegebenen Zeit mit so viel Sauerstoff in Berührung kommt, als ob er in reinem Sauerstoffgas verbrannt wäre. Desshalb wird die Hitze in unseren Heerden durch Blasebälge, in unseren Windöfen durch Zug vermehrt, und die Kenntniss, Feuerstätten und Oefen zu bauen, beruht hauptsächlich darauf, sie so anzulegen, dass die erhitzte Luft so ungehindert und schnell, wie möglich, aufsteigen kann.

Ich habe schon oben erwähnt, worin das Verbrennen besteht, und werde hier nur noch einige Worte über die Erscheinungen sagen, welche das Feuer in der atmosphärischen Luft begleiten. Die Körper verbrennen mit oder ohne Flamme. Das letztere ist der Fall mit solchen Körpern, welche sich nicht verflüchtigen können; das erstere bei solchen, aus welchen sich bei höherer Temperatur gasförmige Theile entwickeln; die Flamme aber ist nichts anderes, als dieses Gas, welches verbrennt. Der Unterschied zwischen einem Körper, der beim Brennen bloss glüht, und einem anderen, welcher Flamme giebt, besteht also darin, dass im ersteren Falle ein feuerbeständiger Körper, im letzteren aber nur ein entwickeltes Gas brennt. Daher brennt z. B. Kohle und Eisen ohne Flamme; das Zink aber, welches ein flüchtiges Metall ist, brennt mit Flamme, weil es nicht der geschmolzene oder flüssige Theil desselben ist, welcher brennt, sondern der durch die Hitze in Gas verwandelte.

Wenn die Kohle bei höherer Temperatur in einem unvollkommenen Luftzuge brennt, giebt selbst diese eine kleine blaue, oder in grösseren Massen eine lichtrothe schwache Flamme; dieses kommt daher, dass die Kohle, beim Zutritt von wenig Sauerstoffgas, in eine brennbare Gasart, das Kohlenoxydgas, dessen schon erwähnt worden, verwandelt wird, welches beim Verbrennen eine Flamme bildet. Gasarten, welche für sich selbst brennen, geben leichte, isolirte Flammen, wie ich im Vorhergehenden, bei den Versuchen mit dem Wasserstoffgase und seinen verschiedenen Verbin-

dungen, gezeigt habe. Die Flamme ist oft verschieden gefärbt; von Zink und Phosphor ist sie weiss, von Schwefel blau, von Kupfer grün u. s. w., wovon in der Folge mehrere Beispiele angeführt werden sollen.

Nach Verschiedenheit der Körper ist auch die Flamme, die sie beim Verbrennen geben, mehr oder weniger stark leuchtend, und dieses Leuchtungs-Vermögen steht mit der Hitzkraft in keinem Verhältnisse. Sobald die Stoffe, die sich beim Verbrennen bilden, sich in Gasgestalt in der Flamme erhalten, leuchtet diese wenig; wie z. B. die Flamme des Wasserstoffgases, des gasförmigen Kohlenoxyds und des Alkohols. Allein wenn beim Verbrennen ein fester Körper hinzukommt, welcher von der Flamme in's Glühen versetzt wird, so leuchtet dieser glühende Körper so lange, als er in der Flamme glühend erhalten wird. Daher leuchten brennender Zink und Phosphor so stark, weil bei ihrem Verbrennen Zinkoxyd und Phosphorsäure in fester Gestalt ausgeschieden und glühend werden.

Wenn man in der Flamme des Wasserstoffgases, die beinahe gar nicht leuchtet, einen festen Körper, z. B. Platindrath, erhitzt, so wird dieselbe weit leuchtender, als sie an und für sich ist. Dass die Flamme des ölbildenden Gases und unsrer Kerzenlichter und Lampen so stark leuchtet, rührt daher, dass bei der ersten Berührung der brennbaren Gase mit der Luft das darin enthaltene ölbildende Gas nur theilweise verbrennt und einen Antheil seines Kohlenstoffs in der Flamme niederschlägt, der hier so lange glüht, bis er an den Rand der Flamme gelangt, wo er dann von der Luft berührt wird und verbrennt. Ein Beweis dafür ist, dass, wenn man einen kalten Körper, z. B. eine Messerklinge, in die Flamme hält, der niedergeschlagene Kohlenstoff sich daran ansetzt, und den sogenannten Lampenruss bildet.

Diese an sich einfache Erklärung des ungleichen Leucht-Vermögens der Flamme war den Naturforschern ganz entgangen, bis sie neuerlich Davy in einer höchst interessanten Abhandlung über die Natur der Flamme entwickelte.

Wenn einfache Körper brennen, so ist die Flamme, welche sie bilden, einfach und überall gleichartig; brennen aber zusammengesetzte Körper, so ist sie, nach Verschiedenheit der dabei entwickelten gasförmigen Stoffe, der Stärke und Farbe

des Lichts nach oft verschieden. Als Beispiel möge die Flamme eines brennenden Talglichts dienen. Betrachtet man diese genauer, so sieht man, dass ihr unterer Rand ringsum (Fig. 17. hb Taf. II.) schön hellblau gefärbt ist; über dem Dochte hat sie einen kegelförmigen Raum, cde, der durchscheinender und weniger leuchtend, als der übrige Theil der Flamme, ist, wogegen der denselben umgebende Raum afa am stärksten leuchtet. Aeusserlich wird die Flamme von einer dünnen, wenig leuchtenden Hülle hgh eingeschlossen, welche aber weit heisser, als irgend ein anderer Theil derselben, ist. Bei a ist diese Hülle am heissesten, nimmt aber nach der Spitze g und nach der Basis der Flamme h zu an Hitze ab. Hält man einen etwas feinen Eisendrath quer in die Flamme, so bemerkt man, dass er in den Rändern und am stärksten in der Hülle hgh schwillt und weiss glühet, während er in dem dunkleren Raum cde kaum zum Glühen kommt. Die Ursache hiervon ist folgende: Die kleinen Zwischenräume des Dochtes pumpen, wie andere Haarröhrchen, den geschmolzenen Talg oder das Wachs in die Höhe; diese, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, werden durch die Hitze der Flamme zerlegt, und in brenzliches Oel, in beide Kohlen - Wasserstoffgase und in Kohlenoxydgas verwandelt, welche Gasarten brennen und die Flamme bilden. Im äusseren Umkreise, wo sie mit der kälteren Luft und ihrem ganzen Sauerstoffgas - Gehalte in Berührung treten, ist die Flamme am heissesten, weil hier die Verbrennung auf jedem Punkte am stärksten vor sich geht und der meiste Wärmestoff entwickelt wird. Der schmale blaue Rand entsteht vom Kohlenoxydgas und ein wenig Kohlenwasserstoffgas, die schon bei der ersten und schwächsten Einwirkung der Hitze entwickelt werden. Der innere, dunklere, kegelförmige Raum ist mit brennbaren Gasarten angefüllt, welche hier nicht vollständig verbrennen können, weil die Luft, die bis dahin einzudringen vermag, den grössten Theil ihres Sauerstoffgases schon verloren hat.

Bei Versuchen mit dem Löthrohre (wovon weiter unten die Rede sein wird) verhält sich die Flamme fast auf dieselbe Weise, nur in umgekehrter Ordnung; denn hier fällt der heisseste Punkt, die Mitte, auf diejenige Stelle, wo die grösste Menge der hineingeblasenen Luft verzehrt wird. Der

blaue Rand a b, welcher sich in Figur 17. beim Zutritt der Luft am untersten Theile der Flamme bildete, zeigt sich hier (Figur 18. a b) beim Zutritt der durch das Rohr zugeblasenen Luft mitten in derselben, und so wie die Hitze in Fig. 17. bei a am stärksten war, so ist sie es auch hier, nur mit dem Unterschiede, dass der heisseste Theil der Flamme, welcher im ersten Falle einen Gürtel um die ganze Flamme herum bildete, hier in einem einzigen Punkte in der Mitte, gleich vor der langen blauen Flamme a b, zusammengedrängt ist, und nach der Spitze zu, noch schneller und stärker aber nach dem Löthrohre zu, an Hitze abnimmt. Daher rührt die bei der Lehre vom Löthrohre zu erwähnende Anwendung der äusseren und inneren Flamme, je nachdem man den zu untersuchenden Körper bei höherer oder niederer Temperatur verbrennen will.

Es ist schwierig, mit einiger Genauigkeit die Intensität der Hitze einer Flamme anzugeben. Becquerel, indem er die Abweichungen der Magnetnadel verglich, die durch das Erhitzen eines thermoelektrischen Paares in der Flamme einer Weingeistlampe verursacht wurden, glaubt gefunden zu haben, dass die Hitze am äusseren Rande dieser Flamme 1350 Thermometergrade, in der Flamme selbst 1080, und gleich über dem Dochte in der Flamme 780 Grad betrage.

Wenn um einen brennenden Körper herum kein Luftwechsel mehr statt findet, und der Sauerstoff verzehrt ist, so verlischt er; da aber die Hitze seiner Masse nicht so schnell mit aufhört, so verflüchtigen sich noch fortdauernd eine Menge Stoffe, und bilden einen aufsteigenden Rauch. Dieser Rauch, welcher vorher die Flamme ausmachte, entzündet sich beim Zutritt der Luft von Neuem, wenn der verloschene Körper seine Temperatur noch beibehalten hat, oder ein brennender Körper ihm genähert wird. Wenn man z. B. ein brennendes Licht ausbläst, so wird der Docht durch den heftigen Luftwechsel so abgekühlt, dass das Gas nicht mehr brennen kann; der Docht glüht aber noch und entwickelt die brennbaren Gasarten in Rauchgestalt, und wenn man daher in geringer Entfernung über den rauchenden Docht ein anderes brennendes Licht hält, so entzündet sich das Gas, und die Flamme scheint von dem brennenden Lichte zum ausgeblasenen herunter zu fahren. Hat der Docht auf-

gehört zu glühen, so ist der Rauch, der nun bei einer niedrigen Temperatur gebildet wird, unentzündlich, und besteht meist aus Wasser, brenzlichem Oele und Essig, wogegen bei grösserer Hitze der Kohlenstoff diese Körper zerlegt, und Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas und ein wenig Kohlensäure mit ihnen gebildet haben würde.

Alles, was den Zutritt der Luft zu der Oberfläche eines brennenden Körpers verhindert, löscht ihn auch aus. Wir bedienen uns daher zum Feuerlöschen des Wassers, theils weil es die Oberfläche des brennenden Körpers überzieht, theils ihn abkühlt. Wird das Wasser mit Thon, braunem Ocher, Salz, Vitriol oder ähnlichen Körpern gemischt, so bleiben dieselben zurück, wenn das Wasser verdampft ist, und verhindern zum Theil, dass der verbrannte Körper sich von Neuem entzündet. Daher hat man verschiedene Feuerlöschungs-Stoffe, die bei kleinen Feuersbrünsten von einigem Nutzen sein können, bei grossen aber dem Zwecke nicht entsprechen. Die Versuche, welche man mit solchen Feuerlöschungs-Stoffen, auch in Schweden, mit Häusern angestellt hat, die mit Theer bestrichen und mit Stroh und fettigen Körpern angefüllt waren, haben die Zuschauer bloss geblendet und getäuscht, denn diese Körper brennen zwar mit einer glänzenden Flamme, aber mit geringerer Wärme, und erlöschen von gemeinem Wasser eben so leicht, als von jenen feuerlöschenden Gemengen. — Wenn bei einer Feuersbrunst die Temperatur sehr hoch und die brennende Masse so gross ist, dass das Wasser, womit man sie zu löschen sucht, die Stelle nicht abkühlen kann, auf die es fällt, so wird die Heftigkeit des Feuers dadurch vermehrt. Die Kohle verbrennt nämlich auf Kosten des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs, und das Wasserstoffgas, welches sich nebst Kohlenoxydgas entwickelt, verbrennt mit einer heftig hervorbrechenden hohen und blassen Flamme, wie man dieses oft beim Abbrennen grosser Gebäude sehen kann. In diesem Fall ist mit Spritzen nichts auszurichten *) — Schwefelig-

*) Im Kleinen kann man diess nachbilden, wenn man im Aschenheerde eines Windofens etwas Wasser auf die heisse Asche giesst; die dabei gebildeten Wasserdämpfe durchstreichen die Feuerstätte, wo sie von den Kohlen zerlegt werden. Hierbei bilden sich die brennenden Gasarten, die, wenn sie im Ofen nicht hinlänglichen Sauer-

saures Gas erstickt das Feuer sehr schnell, man kann daher einen brennenden Schornstein sehr oft dadurch löschen, dass man Schwefel auf dem Heerde verbrennen lässt.

Wenn Luft auf einer Stelle eingesperrt ist, wo sich organische Körper oder Ueberreste davon befinden, so wird der Sauerstoff nach und nach, während der langsamen Zersetzung derselben, verzehrt, und der Stickstoff bleibt allein, oder mit gasförmigen Ausdünstungen dieser Körper vermengt, zurück. Bringt man ein brennendes Licht hinein, so verlischt es, und Thiere und Menschen sterben augenblicklich, ohne wieder in's Leben zurückgebracht werden zu können. Die schwarze Dammerde besteht aus Ueberresten von Pflanzen und Thieren, mit mehr oder weniger Erdarten vermengt, und zerlegt desshalb die Luft sehr schnell; daher ist die Luft in Kellern, die nicht mit Zuglöchern versehen, oder die lange verschlossen gewesen sind, zum Athemholen wenig dienlich und bisweilen so schlecht, dass Menschen darin sogleich sterben. Dadurch werden oft Unglücksfälle, besonders in Gruben veranlasst. Zuweilen findet man in letzteren einen ungewöhnlich grossen, bis zu 0,07 steigenden, Gehalt von kohlensaurem Gase, der auf die Gesundheit der Arbeiter einen höchst schädlichen Einfluss hat, selbst wenn die Luft übrigens richtig gemengt ist. Steigt der Kohlensäuregehalt der Luft bis zu 9 Procent des Volumens derselben, so ist er erstickend, weil die eingeathmete Luft dann eben so viel kohlensaures Gas, als die ausgeathmete gewöhnlich, enthält.

Es ist lange eine Frage gewesen, ob die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff, oder nur ein mechanisches Gemenge dieser Gasarten sei, und man hat aus den geringen Abänderungen ihrer Grundmischung den Schluss ziehen wollen, dass sie eine chemische Verbindung, ein Stickstoffoxyd, sei. Als einen vorzüglichen Grund für diese Vermuthung hat man angeführt, dass das Sauerstoffgas, da es schwerer als das Stickgas sei, bei vollkommener Luftstille niedersinken, und dann der untere Theil der Atmosphäre einen grösseren Gehalt an Sauerstoff haben müsste. Diese Folgerung ist aber völlig unrichtig; denn die

---

stoff zu ihrer Verbrennung finden, sich ausserhalb des Schornsteins entzünden und eine, mehrere Fuss hohe, flackernde Flamme bilden.

Gasarten mengen sich ganz so, wie die Flüssigkeiten, und das Verhältniss im Gemenge bleibt auf allen Punkten völlig gleich, ohne dass die Schwere bei vollkommener Ruhe eine Absonderung darin hervorbringen kann; so vermengen sich z. B. Alkohol und Wasser, und trennen sich nicht wieder, wenn man sie auch lange ruhig stehen lässt.

Wenn daher z. B. eine gewisse Menge Wasserstoffgas in die atmosphärische Luft gebracht wird, so steigt es zwar anfänglich, vermengt sich aber beim Aufsteigen mit der Luft, so dass es sich endlich gleichförmig darin vertheilt hat. Auf gleiche Weise sinken hohlensaures Gas und Sauerstoffgas anfangs nieder, vertheilen sich aber nachher nach allen Seiten. — Eine offene Flasche, die man mit Sauerstoffgas füllt und auf einen ruhigen Platz hinstellt, sollte dieses Gas, wegen seiner Schwere, nicht verlieren; gleichwohl aber ist die Luft nach Verlauf zweier Stunden in der Flasche nicht sauerstoffhaltiger, als die Luft im Zimmer. Eine umgestürzte Flasche mit Wasserstoffgas sollte dieses Gas zurückhalten; allein nach ein paar Stunden ist es gänzlich daraus verschwunden *).

*) Die Gase haben eine gewisse Neigung, sich mit einander zu mengen, welche bewirkt, dass sie einander schnell durchdringen und eins in dem anderen, wie in leeren Zwischenräumen, sich ausbreiten. Diess hat mehrere Irrthümer bei Beurtheilung solcher chemischer Versuche veranlasst, die in porösen Gefässen, z. B. von Thon oder Steingut, angestellt worden sind, weil die Luft in den Poren dieser Gefässe eine Gemeinschaft zwischen der äusseren und der im Gefässe eingeschlossenen Luft herstellt. Daher muss in einer Thonretorte oder in einem hessischen Tiegel die Luft, welche das Gefäss umgiebt, nach und nach in dasselbe eindringen und auf die darin befindlichen Stoffe einwirken. Priestley fand, dass poröse Gefässe, wenn sie auch so dicht waren, dass die Luft bei gewöhnlicher Temperatur mittelst der Luftpumpe in denselben verdünnt werden konnte, dennoch die darin eingeschlossenen Gasarten leicht durchliessen, und statt ihrer atmosphärische Luft einsogen, wenn sie einer höheren Temperatur ausgesetzt wurden. — Füllt man eine trockene Ochsenblase mit Sauerstoffgas und lässt sie 24 Stunden hängen, so findet man nachher die darin enthaltene Luft nur wenig reicher an Sauerstoffgas, als die umgebende Luft, weil sich diese mit dem Sauerstoffgas durch die Poren der Blase vermengt hat.

Zu den schönsten Beweisen für diese Eigenschaft der Gase, sich durch die feinen Oeffnungen poröser Körper mit einander zu vermengen, gehören folgende von Mitschell angestellte Ver-

Mehrere Naturforscher haben beweisen wollen, dass die atmosphärische Luft ein Oxyd des Stickstoffs sei, und zwar

---

suche. Er hatte gefunden, dass gewöhnliche Kautschuckflaschen, nachdem sie eine Zeit lang in Aether oder Sassafrasöl aufgeweicht worden waren, mit gehöriger Vorsicht zu grossen, dünnen, durchscheinenden Blasen aufgeblasen werden konnten, und nachher auch so blieben. Als er sie mit Wasserstoff füllte und gut zuband, stiegen sie bis an die Decke auf, sanken aber gewöhnlich in 24 Stunden wieder herab. Um hiervon die Ursache auszumitteln, stellte er ein mit atmosph. Luft gefülltes und mit einer solchen dünnen Kautschuckblase luftdicht zugebundenes Glas unter eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke. Da fand er nun, dass sich die Blase über dem Gefässe mehr und mehr durch das zur Luft im Gefässe eindringende Wasserstoffgas ausspannte, bis sie endlich platzte. Füllte er das Glas mit Wasserstoffgas und die Glocke mit Luft, so drang das Wasserstoffgas durch die Blase heraus, die nun umgekehrt in das Glas hineingedrückt wurde, bis sie wiederum platzte. Er machte sich ferner von einer langen Glasröhre einen sehr ungleichschenkligen Heber, dessen kürzerer Schenkel am Ende trichterförmig erweitert und mit dünner Kautschuckblase überbunden wurde; in den längeren Schenkel aber wurde Quecksilber gegossen, so dass es in den beiden Schenkeln der Röhre gleich hoch zu stehen kam. Darauf wurde der kürzere überbundene Schenkel in eine, mit irgend einem Gase gefüllte und durch Quecksilber gesperrte Glasglocke geführt. Das Gas drang nun durch die Blase zur Luft in der Röhre, während eine weit geringere Menge Luft in entgegengesetzter Richtung unter die Glocke trat, indem dabei das Steigen des Quecksilbers in dem längeren Schenkel sowohl die Schnelligkeit und Grösse des Eindringens, als die Kraft, womit es geschah, zu erkennen gab. Auf diese Weise ergab es sich, dass Ammoniak am raschesten geht, in der Art, dass davon in einer Minute so viel durch die Blase hindurch ging, wie von Schwefelwasserstoffgas in $2\frac{1}{2}$ Minute, von Cyangas in $3\frac{1}{2}$, von Kohlensäuregas in $5\frac{1}{2}$, von Stickoxydulgas in $6\frac{1}{2}$, von Arsenikwasserstoffgas in $27\frac{1}{2}$, von ölbildendem Gas in 28, von Wasserstoffgas in $37\frac{1}{2}$, von Sauerstoffgas in 113 Minuten, von Kohlenoxydgas in 2 Stunden und 40 Minuten, und von Stickgas in 3 Stunden und 15 Minuten. Das Steigen konnte allmählig so vermehrt werden, bis die Blase eine Quecksilbersäule von 63 Zoll Höhe trug, was zwei Atmosphären entspricht, worauf sie platzte. Dabei war nicht zu bemerken, dass das Eindringen mit abnehmender Schnelligkeit geschah. — Aehnliche Versuche, mit ganz analogen Resultaten, hat auch Graham mit Anwendung einer feuchten Blase angestellt. Sie scheinen zu beweisen, dass sowohl dünnes Kautschuck als Wasser, in Beziehung auf Gase, als poröse Körper zu betrachten sind, in die sie, gleich wie in Kohle eindringen, und sich gegen-

aus dem Grunde, weil sie fast genau aus 4 Maasstheilen Stickgas und 1 Maasstheile Sauerstoffgas bestehe, und folglich halb so viel Sauerstoffgas als das Stickstoffoxydul enthalte. Allein wenn diess wirklich der Fall wäre, so würde die atmosphärische Luft das erste Beispiel abgeben, dass ein mechanisches Gemenge völlig dieselben Eigenschaften, wie eine, aus denselben Bestandtheilen zusammengesetzte chemische Verbindung hätte. Denn ein künstliches Gemenge aus 4 Theilen Stickgas und 1 Theil Sauerstoffgas unterscheidet sich, seinen chemischen und physischen Eigenschaften nach, durchaus nicht von der atmosphärischen Luft, und dass bei dieser Mengung keine chemische Verbindung eintrete, ergiebt sich deutlich daraus, dass dabei weder eine Veränderung im Volumen, noch in der Temperatur vorgeht. Da überdiess das Stickoxyd auf Kosten der Luft in salpetrige Säure verwandelt wird, so müsste ein höheres und mit mehr Sauerstoff gesättigtes Oxyd, ohne Mitwirkung irgend eines fremden Körpers, eine niedrigere Oxydationsstufe des nämlichen Radicals reduciren können, wofür die Chemie kein entsprechendes Beispiel anzuführen vermag.

Die atmosphärische Luft ist daher kein gasförmiges Oxyd des Stickstoffs, sondern ein mechanisches Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas.

Eine Atmosphäre, die bloss aus Sauerstoffgas bestände, würde eine ganz andere Einrichtung in der Natur voraussetzen; denn in diesem Falle würden, bei der bestehenden Organisation der Thiere, dieselben, durch die übermässige Oxydation des Bluts in ihren Lungen, schnell darin sterben, so wie die geringste Unvorsichtigkeit mit Feuer den grössten Theil der Erdoberfläche schnell in Brand setzen würde. — Auf welche Weise übrigens das, bei allen organischen und unorganischen chemischen Prozessen, unaufhörlich verzehrt werdende Sauerstoffgas

---

seitig austauschen, wenn diese Körper auf beiden Seiten von Gemengen in ungleichen Verhältnissen umgeben sind. Sind die Gemenge auf beiden Seiten gleich, so geht kein Austausch vor sich. Die Ursache der, in den obigen Versuchen erwähnten Ausspannung der Blase ist darin begründet, dass das eine der Gase in einem weit grösseren Verhältniss als das andere in die Poren eindringt, und folglich auch auf der anderen Seite in einem weit grösseren Verhältniss ausgewechselt wird.

wieder ersetzt werde, ist uns völlig unbekannt. Wir kennen keinen einzigen desoxydirenden Prozess, welcher zur Wiederentwickelung alles gebundenen Sauerstoffes und zur Erhaltung der niemals veränderlichen Proportionen zwischen den beiden Gasen gross und allgemein genug wäre. Die Auflösung dieses Problems ist von der höchsten Wichtigkeit für die chemische Theorie; vielleicht dürfte auch dieses Geheimniss mit der Zeit der in so vielen Fällen geheimnissvollen Natur abgelockt werden. —

Man glaubte lange Zeit, dass die Gewächse im Sonnenschein das Wasser in ihren Säften zerlegten und den Sauerstoff in Gasform entwickelten; allein diess ist unrichtig, und die Luft bleibt sich Sommer und Winter in ihrer Zusammensetzung gleich. Wollte man von der oben erwähnten Vermuthung, dass die Luft möglicherweise in einem unendlichen Grade von Verdünnung über den ganzen Weltraum verbreitet sein könnte, eine stete Erneuerung der Erdatmosphäre herleiten, so würde jene Aufgabe dadurch nicht im mindesten erklärt werden, weil wir keine merkliche Vermehrung der Menge des gebundenen Sauerstoffs und der oxydirten Körper auf der Erdoberfläche bemerken.

Prevost hat berechnet, dass der Sauerstoff, welcher während eines Jahrhunderts durch die organischen Geschöpfe des Erdbodens verzehrt wird, nicht mehr als $\frac{1}{7200}$ der ganzen Gewichtsmasse des in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoffs ausmachen dürfte, und daher durch das Eudiometer sich nicht messen lasse. Diess mag sich nun wirklich so verhalten, oder nicht, — denn die Richtigkeit solcher Berechnungen lässt sich nicht erweisen — so ist doch so viel gewiss, dass uns die Weltgeschichte mit keinem Umstande bekannt macht, aus welchem sich die Vermuthung ableiten liesse, dass die Atmosphäre in früheren Zeiten reicher an Sauerstoff gewesen sei, als jetzt.

Die blaue Farbe, unter welcher uns der Himmel erscheint, ist wahrscheinlich der Luft eigenthümlich. Sie scheint so schwach zu sein, dass man sie nur bemerkt, wenn man die Luft in Masse sieht. Wäre die Luft ein vollkommener Lichtleiter, so würde der Himmel schwarz aussehen, wir würden in ein unbeschreibliches Dunkel blicken, und das Tageslicht würde sehr ungleich auf unsere Erde fallen; statt dass nun die

die Lichtstrahlen von der Atmosphäre zurück geworfen werden und zu einer stärkeren und gleichförmigeren Vertheilung des Lichts beitragen. Die eigentliche Farbe der Luft scheint dunkelblau zu sein. Wenn man den Himmel von hohen Bergen aus betrachtet, so erscheint er dunkler, je höher man kommt, weil die Atmosphäre hier niedriger wird und der sie umgebende dunkle Raum ihre Farbe verdunkelt. Das Verlaufen der Farbe des Himmels aus dem Dunkelblauen bis in's Hellblaue und endlich fast bis in's Weisse rührt von Wasserdämpfen her, die in der Luft schweben, von der Sonne erleuchtet werden und ihr Licht zurückwerfen. Je grösser die Menge solcher Dämpfe in der Luft ist, desto heller blau erscheint diese, und umgekehrt. Daher ist sie des Morgens und Abends heller, des Mittags und Nachts aber dunkler von Farbe, besonders im Winter.

Das Verfahren, den Sauerstoffgas-Gehalt der Luft zu untersuchen, nennt man Eudiometrie.

Man glaubte lange, dass dieser Gehalt sich verändere, und dass hiernach die Luft mehr oder weniger schädlich für die Gesundheit sein könne. Ich habe mehrmals angeführt, dass die Mengung der Atmosphäre in freier Luft sich immer gleich bleibt, und dass jene Meinung also unrichtig ist. Die Stoffe hingegen, welche die Luft für die Gesundheit nachtheilig machen, und bei Menschen und Thieren Krankheiten befördern, sind in ihr als Dünste enthalten, und verändern ihren Gehalt an Sauerstoff so unbedeutend, dass man die stinkende Atmosphäre um Leichen herum, sowohl im Freien, als in Zimmern, die dem Zutritte der Luft nicht ganz vollkommen verschlossen sind, eben so sauerstoffgashaltig, als die übrige Luft, gefunden hat. Dergleichen Stoffe findet man in äusserst geringen Quantitäten der Luft beigemengt, auf eben die Weise, wie Phosphor im Wasserstoffgas, Stickgas u. s. w. verdunstet, ohne die Natur dieser Gase zu verändern. Sie können nicht durch Eudiometrie entdeckt werden, ungeachtet wir in neuerer Zeit sie zu zerstören und ihre schädlichen Einflüsse auf die Gesundheit aufzuheben gelernt haben, wie ich schon beim Chlor erwähnt habe.

Es giebt verschiedene Methoden, den Sauerstoffgas-Gehalt der Luft zu untersuchen, wovon ich die vorzüglichsten anführen werde.

1) *Wasserstoffgas-Eudiometer.* Dieses Instrument besteht aus einer 8 bis 9 Zoll langen Glasröhre von sehr dickem Glase, und von höchstens $\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmesser, an dem einen Ende zugeschmolzen (Fig. 19. Taf. II.). In kleiner Entfernung von diesem Ende sind in die Röhre einander gegenüber zwei Löcher gebohrt; in jedes derselben wird ein kleines Stück Eisen- oder Platindrath luftdicht und fest eingekittet, so dass sich diese Dräthe im Innern der Röhre nicht einander berühren, wie a und b zeigen. Eine Strecke weit ist die Röhre oben genau graduirt (und zwar auf zwei Seiten, zur Vermeidung der Parallaxe beim Messen).

Soll nun eine gewisse Menge atmosphärischer Luft untersucht werden, so mengt man sie in der Röhre mit etwa halb so viel Wasserstoffgas (wozu sich das aus destillirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure gewonnene anwenden lässt, ohne dass aus dessen geringem Gehalte an fremden Stoffen bedeutende Fehler entstehen). Man lässt sodann einen elektrischen Funken zwischen den Dräthen überspringen, wobei die Gase verbrennen und der Sauerstoff nebst dem Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Auf ein Volumen verzehrtes Sauerstoffgas kommen zwei Volumen Wasserstoffgas, so dass in diesem Versuche, beim Verbrennen von 100 Volumen-Theilen atmosphärischer Luft mit 50 Theilen gewöhnlichen Wasserstoffgases, 63 Theile verschwinden, wovon 21 aus Sauerstoffgas und 42 aus Wasserstoffgas bestanden. —

Der Versuch kann über Wasser gemacht werden, geschieht aber am besten über Quecksilber, in einer Vorrichtung, wie Fig. 20. dargestellt ist. Der äussere, geräumigere und am offenen Ende sich erweiternde Cylinder B wird mit Quecksilber gefüllt, und die Röhre A hineingestellt. Ist die Verbrennung geschehen, so wartet man ab, bis das davon erwärmte rückständige Gas wieder bis zur Temperatur der Zimmerluft abgekühlt ist, und drückt dann die Röhre A so tief in die Röhre B hinunter, bis das Quecksilber in jener so hoch steht, wie um sie herum in B. Man muss dabei das Thermometer mit beobachten, damit man für den Fall, dass unterdessen die Temperatur des Zimmers sich verändert haben sollte, das erhaltene Resultat darnach berichtigen kann.

2) *Phosphor-Eudiometer.* Eine Glasröhre von 16 Zoll Länge und 2 Linien Durchmesser, wird an einem Ende zu

einer Kugel ausgeblasen, und unterhalb der Kugel etwas eingezogen, wie Fig. 21. Taf. II., so dass a b einen geringeren Durchmesser als b c erhält. Man macht sich nun Stückchen von Phosphor, welche durch a b durchgehen, legt ein solches Stückchen Phosphor hinein und füllt die Röhre mit Quecksilber. Der Phosphor, welcher schief in die Kugel fällt, kann von selbst nicht wieder herausfallen. Die Röhre wird nun umgekehrt in Quecksilber gestellt, worauf man die zu untersuchende Luft hineinbringt und den Apparat ruhig stehen lässt. Der Phosphor fängt nun an, einen Rauch von phosphoriger Säure von sich zu geben, welcher immerfort niedersinkt. Wenn sich dieser Rauch nicht mehr bildet, und der Phosphor im Dunklen zu leuchten aufgehört hat, wird die Röhre soweit hinabgedrückt, bis das Quecksilber in und ausserhalb derselben in gleicher Höhe steht. Die verschwundene Luft war Sauerstoffgas, die zurückbleibende aber ist Stickgas, in welchem etwas Phosphor verdunstet ist und welches dadurch um $\frac{1}{40}$ seines Volumens ausgedehnt worden ist, welcher Zuwachs in Abrechnung gebracht werden muss. Man wird bei diesem Versuche finden, dass die atmosphärische Luft 0,21 an ihrem Volumen verloren hat; indessen giebt jeder Versuch kleine Abweichungen, so dass man 0,20 bis 0,21 verzehrt findet. Diess rührt jedoch nicht von der Verschiedenheit des Gehalts der Luft an Sauerstoffgas, sondern von kleinen unvermeidlichen Zufälligkeiten beim Versuche selbst her. Es versteht sich von selbst, dass auch hierbei das Thermometer beobachtet werden muss.

Wenn man die Eudiometerröhre krümmt, wie in Fig. 22., so kann man den Phosphor mit Hülfe eines Lichts erhitzen, so dass er sich entzündet und den Sauerstoff der Luft auf einmal absorbirt; dann muss man aber beim Einfüllen des Gases so viel Quecksilber in der Röhre zurücklassen, dass kein Theil der unter dem Verbrennen sich ausdehnenden Luft herausdringen kann.

3) *Schwefelkalium-Eudiometer.* Es wurde von Scheele eingeführt, welcher uns zuerst den Unterschied zwischen den Bestandtheilen der Luft kennen lehrte. Es gründet sich darauf, dass Auflösungen von Schwefelalkalien das Sauerstoffgas verzehren, während ein Theil ihres Schwefels sich damit zu unterschwefliger Säure verbindet. Es ist für die Prüfung

grosser Luftmengen passend. Wenn die Lösungen warm sind und umgeschüttelt werden, geht die Zersetzung weit schneller vor sich. Hierbei ist aber zu erinnern, dass das Schwefelkalium in kaltem, nicht in kochend heissem Wasser gelöst werden muss, weil es sonst beim Schütteln bei der Eudiometerprobe einen Theil des durch Kochen ausgetriebenen Stickgases wieder aufnimmt, und dadurch die Absorption zu gross wird.

Im letzten Theile dieses Werkes werde ich übrigens unter dem Artikel *Eudiometer* noch die Anwendung des Platinschwammes als eudiometrisches Mittel beschreiben, so wie überhaupt daselbst noch einiges Nähere über die Ausführung solcher Versuche angeben.

Man hat lange, wiewohl ohne hinreichende Gründe, angenommen, dass die Atmosphäre 0,01 ihres Volumens Kohlensäuregas, enthalte. Diess ist bisweilen in solchen Räumen der Fall, wo Menschen oder Thiere leben, wo sich viele Lichter befinden, oder Kohle langsam verbrennt, wie in unseren Stubenöfen, wenn die Klappe des Zugrohres verschlossen ist; in freier Luft hingegen steigt dieser Kohlensäuregehalt, wie wir bereits sahen, nicht über 0,0004. Schon Dalton hatte bewiesen, dass die Luft nicht mehr als $\frac{1}{1400}$ ihres Volumens Kohlensäuregas enthält.

Man untersucht die Anwesenheit dieses Gases mittelst Kalkwassers, welches dadurch getrübt wird und kohlensauren Kalk absetzt. Allein diese Probe muss mit sehr grossen Mengen Luft gemacht werden, weil sonst das Volumen des verzehrten Kohlensäuregases kaum wahrnehmbar wird. Auch geschieht es wohl, dass das Kalkwasser, wenn es durch Kochen frisch bereitet wird, während des Versuchs die durch Kochen ausgetriebene Luft wieder aufnimmt, und man daher einen grössern Gehalt an Kohlensäure gefunden zu haben glaubt.

Wasser.

Ich habe schon oben erwähnt, dass das Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht, habe auch gezeigt, wie diese Bestandtheile von einander geschieden werden können. Hier wollen wir nun sehen, wie aus ihnen das Wasser wieder zusammengesetzt werden kann.

Ich halte es für überflüssig, alle die genauen Versuche zu beschreiben, die man angestellt hat, um das Wasser aus seinen Bestandtheilen zusammen zu setzen, und die relativen Mengen der letztern auszumitteln. Es reicht hin, zu bemerken, dass man Sauerstoff- und Wasserstoffgas in Apparaten verbrannte, wo man das Gewicht der Gasarten vor dem Verbrennen mit dem Gewichte des dadurch erhaltenen Wassers und des übrig gebliebenen Gases genau bestimmen konnte, und dass man jedesmal fand, dass das erhaltene Wasser eben so viel, als die verschwundenen Gase, wog. Bei den Versuchen, welche Fourcroy, Vauquelin und Sequin ziemlich im Grossen in der Absicht anstellten, um aus abgewogenen Mengen Gas wägbares Wasser hervorzubringen, und bei welchen mehrere Unzen Wasser durch's Verbrennen erzeugt wurden, glaubte man zu finden, dass das Wasser aus 85 Theilen Sauerstoff und 15 Theilen Wasserstoff bestehe. Seitdem aber durch genaue Versuche ausgemittelt worden ist, dass 2 Volumina Wasserstoffgas sich genau mit 1 Volumen Sauerstoffgas verbinden, und seitdem die relativen Gewichte beider Gase bestimmt worden sind, hat man gefunden, dass das Wasser aus 88,904 Gewichtstheilen Sauerstoff und 11,096 Gewichtstheilen Wasserstoff zusammengesetzt ist.

Ich habe schon beim Wasserstoff angeführt, dass das Wasser aus 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff besteht. Sein Atom wiegt 112,479 und wird mit $\dot{H}$ bezeichnet*).

Ausser der Wägung der Gase selbst, ist die beste Art, die genaue Zusammensetzung des Wassers bestimmt zu untersuchen, die, dass man in die Glaskugel d (Fig 13. Taf. II.)

---

*) Um Missverständnisse zu vermeiden, will ich bei dieser Gelegenheit bemerken, dass, wiewohl H^2 und $\dot{H}$ vollkommen dieselbe

eine abgewogene Menge Kupferoxyd einlegt, dann reines und getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugel leitet, und, nach Austreibung der atmosph. Luft, das Kupferoxyd mittelst einer Spirituslampe erhitzt, wobei das Oxyd reducirt und Wasser gebildet wird. Man sammelt hierauf das Wasser und wägt es, so wie das zurückbleibende Kupfer, wo sodann das Uebergewicht, welches das Wasser mehr wiegt, als was das Kupferoxyd am Gewichte verloren hat, die relativen Quantitäten des zur Bildung des Wasser verwendeten Wasserstoffs und Sauerstoffs anzeigt. Diess stimmt auch mit den Resultaten überein, welche man durch die Bestimmung des specifischen Gewichts beider Gasarten erhält.

Bei dem Versuche, das Wasserstoffgas aus Wasserdämpfen zu gewinnen, die man durch glühenden Eisendrath leitet, hatte man ferner gefunden, dass man dabei ein Volumen Wasserstoffgas erhält, welches der Gewichtszunahme des Eisens durch den aufgenommenen Sauerstoff entsprach. Man hatte also sowohl durch Zusammensetzung, als durch Zerlegung des Wassers, übereinstimmende Resultate erhalten. Ich werde hier noch einen Versuch anführen, bei welchem die Erzeugung des Wassers durch Verbrennen des Sauerstoff- und Wasserstoffgases mittelst eines sehr einfachen Apparats bewerkstelligt werden kann, der aber freilich keine solche Genauigkeit zulässt, dass die Produkte gewogen werden könnten.

Man bereitet sich Sauerstoff- und Wasserstoffgas auf eine der vorher beschriebenen Weisen, und fängt diese Gase, jedes für sich, in solchen Gasbehältern auf, wie ich im letzten Th. unter diesem Artikel beschreiben werde. An das Ableitungsrohr dieser Behälter befestigt man, mittelst eines biegsamen Zwischenrohrs von Kautschuck eine Glasröhre, die so gebogen ist, wie Fig. 23. Taf. II. zeigt. Zugleich lässt

---

Bedeutung haben, so lange kein Zeichen, kein Punkt oder Komma, über dem H steht, das Verhältniss doch ganz anders wird, wenn letzteres der Fall ist; denn dann werden die darüber stehenden Zeichen ebenfalls von der Exponentenzahl multiplicirt. Es bedeutet daher $\dot{H}^2$ nicht ein Atom Wasser, sondern es bedeutet dasselbe wie $_2\dot{H}$, oder 2 Atome einer Verbindung, die aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht (Wasserstoffsuperoxyd). Dagegen haben $\dot{C}H^2$ und $\dot{C}H$ vollkommen dieselbe Bedeutung.

man sich eine Glocke von Krystallglas blasen, die wie Fig. 24. gestaltet ist. Diese Glocke muss bei Anstellung des Versuches inwendig völlig trocken sein, und wird desshalb, um Wasser und Quecksilber gänzlich entbehren zu können, auf folgende Weise mit Sauerstoffgas gefüllt. Man stürzt nämlich die Glocke, wie in Fig. 25., um, und setzt in ihre, nach oben gekehrte, weitere Oeffnung, einen gut passenden Kork ein, in welchen man vorher zwei Löcher gemacht hat. Durch das eine dieser Löcher wird eine, bis zu dem Pfropfe der unteren Oeffnung der Glocke gehende Glasröhre eingesetzt, deren oberes (wie in der Figur) gekrümmtes Ende mittelst eines Rohres von Kautschuck in dem Ableitungsrohre des Sauerstoffgas-Behälters befestigt wird. Durch das andere Loch wird eine kurze Glasröhre gesteckt, die in der Glocke nicht aus dem Korke hervorsteht, sondern mit diesem sich endiget. Man lässt nun Sauerstoffgas, anfangs langsam, dann schneller in die Glocke einströmen; durch seine Schwere senkt es sich zu Boden und treibt die leichtere atmosphärische Luft oben zu der kurzen Röhre heraus, wie ich es bei der Darstellung des Chlorgases erwähnt habe. Aus dem, was ich über die Neigung der Gasarten, sich mit atmosphärischer Luft zu vermengen, angeführt habe, sieht man leicht ein, dass ein Theil des Sauerstoffgases sich mit der Luft mengen müsse, ehe diese oben heraus getrieben wird; allein man sieht leicht, ob die Glocke mit Sauerstoffgas angefüllt ist, wenn man der kurzen Röhre einen glimmenden Span nähert, der sich im Sauerstoffgase mit der gewöhnlichen Heftigkeit entzündet, sobald die Luft völlig ausgetrieben ist und das Sauerstoffgas zu entweichen anfängt. Gebraucht man die Vorsicht, etwas Sauerstoffgas ausströmen zu lassen, so wird die an Sauerstoffgas reichere atmosphärische Luft, welche sich über dem einströmenden reinen Sauerstoffgas bildete, zugleich mit ausgetrieben, und das Gas in der Glocke wird um so mehr von Stickgas befreit. — Nun werden die im Gasbehälter befestigten gekrümmten Glasröhren zusammen in ein, zur Hälfte mit Quecksilber gefülltes Glas gestellt, wie Fig. 23. zeigt. Der Wasserstoffgas-Behälter wird nun geöffnet, und das herausströmende Gas angezündet, wobei man mittelst des Hahns das Ausströmen so zu leiten sucht, dass die Flamme nicht zu gross wird. Hierauf wird der Kork

aus der mit Sauerstoffgas gefüllten Glasglocke herausgenommen und diese schnell über die Röhre gestürzt, so dass das offene Ende der Glocke in das Quecksilber zu stehen kommt. Dabei wird zugleich der Hahn des Sauerstoffgas-Behälters geöffnet, jedoch mit der Vorsicht, dass nur $\frac{1}{2}$ so viel Sauerstoffgas als Wasserstoffgas in die Glocke ströme, weil sich ausserdem diese mit mehr Sauerstoffgas anfüllt, als der Wasserstoff zu verzehren vermag, das Quecksilber niedergedrückt wird und die Gase durch die Oeffnung herausdringen. Das Wasser, welches sich bildet, wird von der Glocke abgekühlt, setzt sich an den Wänden derselben in Dampfgestalt an, fliesst endlich in Tropfen herunter und sammelt sich in der Vertiefung der Glocke bei b Fig. 24. Je langsamer der Versuch von statten geht, desto weniger wird die Glocke erhitzt, und desto vollkommener glückt derselbe.

Das Wasser, welches man dabei erhält, schmeckt gewöhnlich säuerlich und enthält ein wenig Salpetersäure. Diess rührt von Stickgas her, welches sowohl dem Wasserstoffgase als dem Sauerstoffgase beigemengt sein kann, und welches durch die Flamme des Wasserstoffgases mit erhitzt und durch das Verbrennen in Salpetersäure verwandelt wird. Durch grosse Sorgfalt bei der Bereitung des Sauerstoffgases und beim Füllen der Glocke kann man es indessen dahin bringen, völlig reines und von Salpetersäure freies Wasser zu erhalten. Bleibt dagegen beim Anfange des Versuches atmosphärische Luft, statt reinen Sauerstoffgases, in der Glocke zurück, so kann der Gehalt an Salpetersäure ziemlich bedeutend werden.

Die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers gehört dem Engländer Cavendish an, und ist noch kein halbes Jahrhundert alt. Sie wurde von den französischen Chemikern bestätiget und genauer bestimmt, fand aber dennoch ihre hartnäckigen Widersacher. Man glaubte nämlich gefunden zu haben, dass Wasser, welches auf glühende Metalle getropft oder durch glühende Thonröhren geleitet werde, sich zum Theil in Stickgas verwandele. Allein von Hauch bewies, dass dieses Stickgas von der umgebenden atmosphärischen Luft herrühre, und dass man keines erhalte, wenn man Apparate von Metall anwendet und die aus porösen Körpern, wie Thon oder Steingut, vermeidet. Eben so glaubte

man gefunden zu haben, dass Wasser, theils durch Reiben im Mörser, theils durch Kochen in Glasgefässen, in Erde verwandelt werden könne; allein im ersten Falle entstand die Erde durch Abnutzung des Mörsers, im letztern durch Auflösung des Glases. Lavoisier digerirte 14 Wochen lang Wasser bei + 85° in einem verschlossenen Glasgefässe, und fand, dass das Glas eben so viel am Gewichte verloren habe, als die mit dem Wasser gemengte Erde, mit den bei Verdunstung des Wassers zurückgebliebenen Stoffen zusammen genommen, am Gewichte betrug.

Bei der Mitteltemperatur unserer Atmosphäre bleibt das Wasser stets flüssig; sinkt aber die Temperatur bis unter 0°, so nimmt es feste Gestalt an und verwandelt sich in Eis. Das Eis ist also Wasser in fester Gestalt und unterscheidet sich vom flüssigen Wasser eben so, wie sich ein Stück fester Schwefel von geschmolzenem Schwefel unterscheidet. Ich habe schon angeführt, dass ein nicht unbedeutender Theil der festen Oberfläche des Erdkörpers aus Wasser in fester Gestalt, oder Eis, bestehe, und dass man es nur auf denjenigen Theilen der Erdoberfläche flüssig findet, welche von den Sonnenstrahlen erwärmt werden können.

Wenn das Wasser erstarrt, so nimmt es, wie die meisten übrigen Körper, Krystallgestalt an, wie im Winter die gefrorenen Fenster deutlich beweisen. Betrachtet man Wasser, welches in einem dünnen Glase bei mässiger Kälte langsam zu frieren anfängt, so sieht man erst ein dünnes Eisblatt auf der Oberfläche, dann aber Eisnadeln entstehen, die unter bestimmten Winkeln von 60° und 120° hervorschiessen; an diese setzen sich neue, an diese wieder andere an u. s. f., bis endlich die ganze Masse erstarrt ist. Diese Krystalle zeigen, wie die Krystalle anderer Körper, mancherlei Gestalten, welche theils von der Heftigkeit der Kälte und der Schnelligkeit ihrer Bildung, theils von den verschiedenen Graden der Ruhe beim Frieren und dergleichen Umständen mehr abhängen. So findet man das Wasser bald in langen geraden Nadeln krystallisirt, bald in federartigen Krystallen, bald in glänzenden schuppenähnlichen Blättchen, welche vielseitige Zwischenräume zwischen sich lassen u. s. w. Nur selten hat man indess ausgebildete Eiskrystalle beobachtet. Clarke fand an einer Stelle, wo der feine

Nebel eines Wasserfalles, bei einer lange anhaltenden Temperatur von — 0°,5, Eiszapfen an einem überhängenden Brückenbogen gebildet hatte, rhomboëdrische Krystalle mit Winkeln von 60° und 120°. Oefter hat man reguläre sechsseitige Prismen gefunden, aber fast nie mit Endspitzen, und Smithson giebt an, Eiskrystalle gefunden zu haben in Form doppelsechsseitiger Pyramiden, an denen die beiden Zuspitzungen Winkel von 80° mit einander bildeten. Alle diese Formen gehören der rhomboëdrischen Grundform an.

Bei völliger Ruhe wird ein weit niedrigerer Wärmegrad, als der Frostpunkt, zur Versetzung des Wassers in die feste Gestalt erfordert, und ich habe schon oben erwähnt, dass es bei völliger Ruhe mehrere Grade unter 0° seine flüssige Gestalt beibehalten kann, und erst dann erstarrt, wenn man es umschüttelt. Im luftleeren Raume gefriert das Wasser niemals eher, als bis es fast bis — 5° erkaltet ist, erwärmt sich aber im Augenblicke der Erstarrung wieder bis zu 0°.

Das Eis macht die weniger gewöhnliche Ausnahme vom Verhalten zwischen dem flüssigen und festen Zustande, dass es leichter, und folglich dem Volumen nach grösser ist, als ein gleiches Gewicht flüssigen Wassers. Sein spec. Gewicht ist 0,916, und bisweilen noch geringer. Die Ursache dieser Ausdehnung des gefrornen Wassers ist uns unbekannt; sie fängt schon vier Grad über dem Gefrierpunkte an, und nimmt allmählig zu, bis das Wasser gefriert, wo es sich auf einmal sehr bedeutend ausdehnt. Ein Theil dieser Ausdehnung rührt von einer zufälligen Ursache her, welche das specifische Gewicht des Eises geringer macht, als es sonst sein würde. Diese Ursache ist, dass das Wasser eine bestimmte Menge Luft enthält, welche keine feste Gestalt annehmen kann, sondern während des Gefrierens in unendlich feinen Luftbläschen ausgesondert wird, die das Eis undurchsichtig machen und dem blossen Auge deutlich sichtbar sind. Man hat versucht, das Wasser durch Kochen oder unter der Luftpumpe von dieser Luft zu befreien, dessen ungeachtet aber das Eis immer blasig gefunden. Indessen kann man, wenn man destillirtes Wasser in einem kleinen Glaskolben

lange kocht, so dass die Luft aus dem oberen Theile des Kolbens ausgetrieben und durch Wassergas ersetzt wird, dann aber den Kolben während des Kochens luftdicht verkorkt, nachher durch Gefrieren dieses Wassers eine völlig luftfreie und durchsichtige Eismasse erhalten, in welcher sich das Eis vom Wasser nur durch die Zurückwerfung des Lichtes, von den Krystallflächen des Eises, unterscheiden lässt. Allein selbst dieses Eis ist leichter, als Wasser. Die Ausdehnung des Eises geschieht mit solcher Kraft, dass eine kupferne Kugel, wenn man sie voll Wasser füllt und stark zupfropft, beim Gefrieren des Wassers zerspringt.

Wasser, welches andere Stoffe, z. B. Salze, Säuren, Alkohol u. dgl. mehr, enthält, gefriert, mit wenigen Ausnahmen, schwieriger, und das zwar um so mehr, je mehr es von diesen Beimischungen enthält. Wenn ein Theil einer solchen Auflösung gefriert, so gefriert gewöhnlich fast nur das Wasser und die rückständige Auflösung ist dann um so viel mehr concentrirt. Daher pflegt man auf diese Weise z. B. Essig und Citronensaft zu concentriren.

Das Eis ist wärmeleitend für alle Wärmegrade unter 0°, wiewohl es die Wärme sehr schlecht leitet. Ueber den Frostpunkt hinaus saugt es die Wärme ein und verwandelt sich dadurch in Wasser. Durch Reiben kann es elektrisch werden und ist sonach ein Nichtleiter für die Elektricität. — Wenn das Eis aufthaut, erhalten sich die regelmässigsten Krystalle, nebst den zuerst gebildeten Nadeln, länger, als das übrige, minder regelmässig angeschossene. Beim Schmelzen zu Wasser von 0° Temperatur bindet es eben so viel Wärme, als zur Erwärmung einer gleichen Menge eiskalten Wassers bis $+ 75^{o}$ erforderlich sein würde.

Das Wasser in flüssiger Gestalt ist, wie alle Flüssigkeiten, wenig elastisch, und lässt sich so unmerklich wenig zusammendrücken, dass man es für unmöglich gehalten hat, es in ein engeres Volumen zu zwängen. Der Druck einer ganzen Atmosphäre vermindert seinen ganzen Umfang kaum um 0,000045, allein durch seine eigene Schwere wird es dennoch in Seen und im Meere so zusammengedrückt, dass dessen Dichtigkeit von der Oberfläche nach dem Boden zu immer mehr zunimmt. Die Zusammendrückung des Wassers war lange Zeit schwer zu bestimmen, weil die Gefässe,

worin diess geschah, durch den Druck ausgedehnt werden konnten, bis Perkins darauf kam, den Apparat, worin die Zusammendrückbarkeit des Wassers bestimmt werden sollte, mit gleich stark comprimirtem Wasser zu umgeben. Dieser Apparat ist dann von Oersted so vereinfacht worden, dass der Versuch nun zu denjenigen gehört, welche mit der grössten Leichtigkeit in einer Vorlesung gezeigt werden können. Sein specifisches Gewicht wird zu 1,000 angenommen und dient zum Maassstabe für die specifischen Gewichte aller anderen Materien. Reines Wasser hat weder Farbe, Geruch, noch Geschmack und ist an und für sich völlig unveränderlich.

Das Wasser wird durch den Wärmestoff ausgedehnt, wie alle anderen Körper; allein diese Ausdehnung unterscheidet sich auf eine merkwürdige Weise von der Ausdehnung anderer Materien. Sie ist sehr gering und macht von 0° bis $+ 100^{o}$ nur 0,012 vom Volumen des Wassers aus. — Dabei ist die Dichtigkeit des Wassers nicht bei 0° am grössten, sondern tritt erst bei $+ 4^{o},1$ über dem Gefrierpunkte ein; von diesem Punkte an dehnt es sich beständig aus, sowohl beim Abkühlen, als bei der Erwärmung, so dass es bei 0° genau dasselbe Volumen, wie bei $+ 9^{o}$ einnimmt. Dieser Umstand lässt sich durch einen sehr einfachen Versuch darthun. Man stellt nämlich in ein Glas mit Wasser von $+ 0^{o}$ zwei Thermometer, so dass die Kugel des einen ein Stückchen über der andern steht. So wie nun das Wasser erwärmt wird, steigt das Thermometer, dessen Kugel zu unterst steht, weil das wärmere Wasser in dem kältern niedersinkt. Ist das unterste bis zu $+ 4^{o},1$ gekommen, so steigt es nicht; allmählig aber steigt das obere bis zu $+ 4^{o},1$, und beide stehen nunmehr gleich. Hat diess einige Augenblicke gedauert, so steigt das obere in weit schnellerem Verhältnisse, als das untere, weil nunmehr das erwärmte Wasser auf dem kälteren schwimmt. Indess kann der angeführte Versuch nie so scharf werden, dass er mehr als eine Approximation zu dem richtigen Thermometerstande gebe, und viele Physiker haben auf verschiedene Arten hierüber Untersuchungen angestellt, deren Ausschlag zwischen 3 und 5 Grad variirte. Die ausführlichste Untersuchung hierüber wurde von Hällström in Åbo angestellt, und diese gab, bei Beobachtung und Cor-

rection aller Umstände, die irre führen konnten, die oben angeführte Gradzahl + 4°,1.

Das Wasser bricht gleichwohl in diesem Zustande der höchsten Dichtigkeit das Licht nicht stärker, als bei niedrigeren Graden. Arago und Fresnel haben beobachtet, dass das Brechungsvermögen desselben bis zum Gefrierpunkte beständig zunimmt, ganz so, als ob das Wasser bis zu seinem Erstarren sich fortdauernd zusammenzöge.

Diese in ihrer Art einzige Ausnahme von den, für die Einwirkung der Wärme auf liquide Körper, bestehenden Gesetzen verdient um so mehr grosse Aufmerksamkeit, weil, wenn sich diess nicht so verhielte, ein grosser Theil der kälteren Zonen unseres Erdballs unbewohnt bleiben würde. Das Wasser würde nämlich im Winter ziemlich bald, selbst in den grössten Seen, bis 0° und darunter abgekühlt werden, und seiner ganzen Masse nach auf einmal erstarren, alle Fische würden sterben, die übrigen Klassen der lebenden Wesen aber Mangel an flüssigem Wasser leiden und die Sommer kaum hinreichen, diese ungeheueren Eismassen wieder zu schmelzen. So aber sinkt das Wasser, sobald es bis zu + 4°,1 abgekühlt ist, in den Seen zu Boden, und wenn endlich der ganze See diese Temperatur angenommen hat, so kann nur die Oberfläche desselben noch unter diese Temperatur hinab abgekühlt werden, weil nun das kältere Wasser leichter, als das warme, ist, und weil das Wasser, wie alle tropfbaren Flüssigkeiten, die Wärme sehr langsam leitet. Der Grund der Seen behält daher die Temperatur von + 4°,1, und das Wasser, welches aus ihnen ausfliesst, ist stets 3 bis 4° über den Eispunkt erwärmt, behält auch diese Temperatur auf dem Boden der Flüsse, so dass selbst in unseren kältesten Wintern Ströme und grosse Bäche selten bis zum Boden ausfrieren.

Im Meere hingegen, wo das Wasser sehr viel Salz aufgelöst enthält, tritt, nach Marcet's Versuchen, diese Abweichung nicht ein. Das salzige Meerwasser ist bei + 4°,1 nicht am dichtesten, und hat keinen entsprechenden dichteren Punkt, sondern es zieht sich beständig zusammen, bis es gefriert, und auch dann erstarrt nur salzfreies Wasser, das Salz aber bildet mit dem ungefrorenen Wasser eine um so mehr concentrirte und schwerere Flüssigkeit; daher auch auf

dem Meere nur die Oberfläche des Wassers zu Eis gefrieren kann.

Erman d. J. hat gezeigt, dass die Gegenwart von Kochsalz in dem Wasser den Punkt des Minimums von Dichtigkeit erniedrigt, bis er bei einem Salzgehalte, der 1,20 spec. Gew. der Auflösung erreicht, ganz verschwunden ist.

Hällström hat folgende Tabellen über die Volumen-Veränderungen des Wassers nach verschiedenen Wärmegraden, bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft, gegeben, wobei er, durch Anwendung des Probabilitäts-Calculs, bestimmte, dass die Unsicherheiten in den angegebenen Gewichten 0,0000035 betragen, und folglich nur die zwei letzten Decimalzahlen betreffen.

Tabelle über das spec. Gewicht und das Volumen des Wassers von 0° bis 30° Temperatur.

Temperatur.	Specifisches Gewicht.	Volumen.
0°	1,	1,
1	1,0000466	0,9999536
2	1,0000799	0,9999202
3	1,0001004	0,9998996
4	1,00010817	0,9998918
4,1	1,00010824	0,99989177
5	1,0001032	0,9998968
6	1,0000856	0,9999144
7	1,0000555	0,9999445
8	1,0000129	0,9999872
9	0,9999579	1,0000421
10	0,9998906	1,0001094
11	0,9998112	1,0001888
12	0,9997196	1,0002804
13	0,9996160	1,0003841
14	0,9995005	1,0004997
15	0,9993731	1,0006273
16	0,9992340	1,0007666
17	0,9990832	1,0009176
18	0,9989207	1,0010805
19	0,9987468	1,0012548
20	0,9985615	1,0014406

Temperatur.	Specifisches Gewicht.	Volumen.
21	0,9983648	1,0016379
22	0,9981569	1,0018465
23	0,9979379	1,0020664
24	0,9977077	1,0022976
25	0,9974666	1,0025398
26	0,9972146	1,0027932
27	0,9969518	1,0030575
28	0,9966783	1,0033327
29	0,9963941	1,0036189
30	0,9960993	1,0039160

Tabelle über das spec. Gewicht und das Volumen des Wassers, = 1 genommen bei der Temperatur der grössten Dichtigkeit, = + 4°, 1 C.

Temperatur.	Specifisches Gewicht.	Volumen.
0°	0,9998918	1,0001082
1	0,9999382	1,0000617
2	0,9999717	1,0000281
3	0,9999920	1,0000078
4	0,9999995	1,0000002
4,1	1,	1,
5	0,9999950	1,0000050
6	0,9999772	1,0000226
7	0,9999472	1,0000527
8	0,9999044	1,0000954
9	0,9998497	1,0001501
10	0,9997825	1,0002200
11	0,9997030	1,0002970
12	0,9996117	1,0003888
13	0,9995080	1,0004924
14	0,9993922	1,0006081
15	0,9992647	1,0007357
16	0,9991260	1,0008747
17	0,9989752	1,0010259
18	0,9988125	1,0011888
19	0,9986387	1,0013631
20	0,9984534	1,0015490
21	0,9982570	1,0017560

Temperatur.	Specifisches Gewicht.	Volumen.
22	0,9980489	1,0019549
23	0,9978300	1,0021746
24	0,9976000	1,0024058
25	0,9973587	1,0026483
26	0,9971070	1,0029016
27	0,9968439	1,0031662
28	0,9965704	1,0034414
29	0,9962864	1,0037274
30	0,9959917	1,0040245

Von + 4°,1 an dehnt es sich sodann allmählig aus, bis sein Volumen bei + 100° am grössten ist. Dann kommt das Wasser in's Kochen und wird in Gas verwandelt. Einige Augenblicke zuvor, ehe es zu kochen anfängt, hört man gewöhnlich einen tönenden Laut. Diess rührt daher, dass die Blasen von Wassergas, welche sich auf dem Boden bilden, während des Aufsteigens sich abkühlen und verdichten, wodurch ein leerer Raum entsteht, welcher von Wasser ausgefüllt wird und diesen Ton verursacht. Sobald die ganze Wassermasse die Temperatur von + 100° angenommen hat, steigen die Dämpfe unverändert empor, der Ton verschwindet und es entsteht das gewöhnliche Geräusch des Kochens. Da der Kochpunkt des Wassers bei + 100 Thermometergraden eigentlich genau für die Barometerhöhe von 336 Pariser Linien gilt, so ist zu bemerken, dass für jede Linie, die das Barometer zwischen 342 und 320 Linien steigt oder fällt, der Kochpunkt sich auch um $\frac{84}{1000}$ eines Grades erhöht oder erniedrigt. Um das Wasser vom Kochpunkte an in Gasgestalt zu verwandeln, wird nach Despretz's Versuchen, eben so viel Wärme erfordert, als um die Temperatur des Wassers von + 100° bis + 531° zu erhöhen. (Watt giebt es zu 524, Ure zu 537, und Clement und Desormes zu 550 an.) Nach Gay-Lussac nimmt ein gewisses Volumen Wasser, wenn es in Wassergas verwandelt wird, bei 76 Centimeter Barometerhöhe und + 100° Temperatur, einen 1696,4mal so grossen Raum ein, als vorher in tropfbarflüssiger Gestalt.

Das

Das Wassergas behält seine Gasgestalt, vom Kochpunkte an, bei allen höheren Graden in freier Luft, und wenn es nicht zusammengedrückt wird, beständig bei. Das Volumen des Wassergases vermehrt sich bei Zunahme der Wärmegrade, auf dieselbe Weise, wie es mit anderen Gasarten der Fall ist. Auf dieser Eigenschaft des Wassergases beruht die Wirkung der Dampfmaschinen. In seinem reinen Zustande hat es folgende Eigenschaften: Es ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack. Es ist leichter als die Luft. Sein spec. Gewicht ist schwer durch Wägung auszumitteln; aber Gay-Lussac hat gezeigt, dass von 2 Volumen Wasserstoffgas und einem Volumen Sauerstoffgas 2 Volumen Wassergas gebildet werden, woraus folgt, dass dessen specifisches Gewicht 0,6201 ist. Seine eigenthümliche Wärme ist 0,96; mit einem gleichen Gewichte Luft verglichen 3,136 und mit einem gleichen Gewichte flüssigen Wassers 0,8407. Diese letztere Vergleichung zeigt an, dass die Wärme, welche erfordert wird, um die Temperatur des flüssigen Wassers um eine Anzahl Wärmegrade, z. B. 10 Grade, zu erhöhen, sich verhält zu der Wärme, welche erfordert wird, um die Temperatur eines gleichen Gewichts von Wassergas um dieselbe Anzahl Grade zu erhöhen, wie 1,0000:0,8407.

Wird das Wassergas unter + 100° abgekühlt, so verdichtet es sich wieder zu flüssigem Wasser. Geschieht diese Abkühlung in der Luft, so geht das Gas in den Mittelzustand über, in welchem wir es Dampf oder Dunst nennen (S. 51.) und bildet eine mit den Wolken gleichartige Zusammenhäufung von Wasser in seiner feinsten mechanischen Vertheilung. Das niedergeschlagene Wasser nimmt aber dabei nicht die Gestalt von Tropfen, sondern von kleinen, unendlich feinen Bläschen an. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man mit einem Mikroskop von 1½ bis 2 Zoll Brennweite die Wasserdämpfe betrachtet, welche sich über einer etwas erhitzten dunklen Flüssigkeit, z. B. Kaffee oder Dinte, bilden; man sieht hier diese kleinen Bläschen sich nach mehreren Richtungen bewegen, nämlich nach den Luftströmen, welche durch die Erwärmung der Oberfläche der Flüssigkeit entstehen. Dasselbe kann man in den Wolken auf hohen Bergen, oder an einem nebligen Tage beobachten, wenn man mit einem

ähnlichen Mikroskope nach einem dunklen Körper, z. B. dem Boden einer schwarzen Dose, hin sieht. Hier und da sieht man zugleich einen wirklichen kleinen Tropfen durch den Brennpunkt des Vergrösserungsglases gehen, wodurch man in den Stand gesetzt wird, jene Bläschen damit zu vergleichen. Sie sind von verschiedener Grösse; nach Saussure's Messungen beträgt der Durchmesser der kleinsten $\frac{1}{4500}$ Zoll, bei den grössten aber $\frac{1}{2780}$ Zoll. — Wenn die Bläschen an einander stossen, so zerspringen sie und bilden einen kleinen Tropfen. — Geschieht die Abkühlung des Wassergases auf einer kalten Flüssigkeit oder auf einem festen Körper, so entseht kein Dampf, sondern das Wasser setzt sich darauf gleich in völlig flüssiger Gestalt ab.

Was ich hier von der Verdichtung des Wassergases und von der Bildung der Wasserdämpfe gesagt habe, gilt auch für alle andere, durch Kochen verflüchtigte Flüssigkeiten, die sich in der Luft oder auf kälteren Körpern verdichten.

Verdunstung. Luftfeuchtigkeit. Lässt man Wasser in offener Luft stehen, so verliert es nach und nach am Gewichte und trocknet zuletzt ganz ein. Diess nennt man Verdunstung; sie geht um so schneller von statten, je höher die Temperatur ist, je grössere Oberfläche das Wasser hat, und je schneller die Luft darüber wechselt.

Man hat darüber gestritten, ob das Wasser hierbei von der Luft aufgelöst werde, wie ein Salz im Wasser, oder ob es in ein Gas verwandelt werde, welches nicht von der Luft, sondern bloss von der Temperatur herrühren würde. — Die letztere Meinung ist durch genaue Versuche bestätiget worden. Man hat nämlich Wasser in den luftleeren Raum des Barometers eingeschlossen, und hat gefunden, dass dasselbe hier eben so gut, als in freier Luft, Gasgestalt annimmt, und dass bei gleichem Thermometergrade eine gleich grosse Menge Wasser in Dämpfe verwandelt wird, als wenn die Luft zugleich Zutritt hat. Auch sind wir durch diesen Versuch belehrt worden, dass unsere Erde, sie möchte nun von atmosphärischer Luft umgeben sein oder nicht, dennoch eine Atmosphäre von Wassergas um sich haben würde, deren Quantität von der Temperatur abhängen, und bei glei-

chen Temperaturen, mit oder ohne Luft, immer gleich gross sein würde.

Diess beweist sonach, dass die chemische Verwandtschaft der Luft zum Wasser dessen Verdunstung nicht vermehrt, und das um so mehr, als alle Gasarten bei gleichen Temperaturen gleiche Wassermengen aufnehmen. Auf der andern Seite scheint damit im Widerspruche zu stehen, dass die Verdunstung des Wassers durch Luftwechsel oder Wind vermehrt wird, und dass das Wasser dabei so viel Wärme bindet, dass dessen verdunstende Oberfläche abgekühlt wird. Dieser Widerspruch ist indessen nur scheinbar, denn der Luftwechsel erleichtert die Verdunstung nur in so weit, als er das über der Wasserfläche stehende Wassergas fortführt. Wenn man sich eine verdunstende Wasserfläche vorstellt, findet man, dass sich in der nächsten obern Luftschicht eine Lage von Wassergas bilden muss, welche auf ihr ruht, und von dem neu hinzukommenden Gase gehoben werden, dadurch aber die Verdunstung immer langsamer fortschreiten muss, je dicker diese Lage von Wassergas wird. Das Wassergas wirkt hier der Verdunstung theils durch seine Schwere entgegen, theils durch seine Trägheit (*vis inertiae*, oder den Widerstand, den ein jeder ruhende Körper gegen denjenigen ausübt, welcher ihn in Bewegung setzen will). Die Luft ist demnach mehr ein Hinderniss der Verdunstung, als ein Beförderungsmittel derselben, weil sie den Raum einnimmt, in welchem sich das Wassergas ausbreiten würde. Daher geht die Verdunstung auf hohen Bergen, in einer dünneren Luft, weit schneller von statten, wo das Wassergas mehr Raum zu seiner Ausbreitung hat; im Allgemeinen vermehrt sich die Verdunstung in dem nämlichen Verhältnisse, wie der Druck der Luft abnimmt, so dass sie, nach Daniell, bei dem halben Drucke verdoppelt ist, und im luftleeren Raume verbreitet sich das Verdunstende mit der Geschwindigkeit einer abgeschossenen Kanonenkugel.

Ueberdiess muss die Verdunstung die verdunstende Oberfläche abkühlen, ungeachtet das Aufsteigen des Wassers in Gasgestalt nur durch die Wärme dieser Oberfläche bestimmt wird. Denn wenn eine Wasserfläche z. B. bei + 15° in trockener Luft (d. h. in solcher, welche nicht vorher schon Wassergas enthielt) verdunstet, so steigt das erste Gas mit

der Tension*) des Wassers auf, welche das letztere bei + 15° besitzt. Das Wasser muss aber, um sich in Gas zu verwandeln, Wärme binden, und dadurch die Fläche, von welcher es in Gasgestalt aufsteigt, abkühlen. Hätte diese Abkühlung $\frac{1}{2}$ Grad betragen, so behielte das zurückgebliebene Wasser + $14\frac{1}{2}$ Grad und verdunstete nun mit der ihm bei diesem Wärmegrade zukommenden Tension. Wenn nun zugleich das neugebildete Wassergas entfernt wird, so geschieht die Verdunstung um so viel schneller, und die Abkühlung wird verhältnissmässig desto stärker, weil die verlorene Wärme des Wassers nicht mit gleicher Schnelligkeit von der Luft und den benachbarten Körpern hinlänglich ersetzt wird. Dadurch kann das Wasser bei niedrigen Wärmegraden in trockener Luft bis zum Gefrieren abgekühlt werden, und Aether, Schwefelkohlenstoff und andere sehr flüchtige Körper können aus ganz gleichem Grunde bei der Sommer-Temperatur der Luft, durch Verdunstung auf die angegebene Weise, einen noch weit höheren Kältegrad hervorbringen. Jede verdunstende Oberfläche muss daher eine niedrigere Temperatur, als die benachbarten Körper, haben, und das um so viel mehr, je schneller die Verdunstung vor sich geht, und je weniger die Wärme von den Umgebungen vollständig ersetzt wird.

Aus allem diesen ergiebt sich, dass der Wassergehalt der Atmosphäre nicht von dem Lösungsvermögen der Luft herzuleiten sei, sondern dass das in derselben enthaltene Wasser ein wahres Wassergas ist, welches, unabhängig von ihr, bei unveränderlicher Temperatur, bis zu einer unveränderlichen Menge den Erdkreis umgeben würde. — Weil ich hier von Gas rede, muss ich nochmals an den Unterschied zwischen Gas und Dunst oder Dampf erinnern, dass nämlich der letztere ein in der Luft niedergeschlagenes Gas ist, in welchem der, aus der Gasgestalt versetzte Stoff sich noch in der feinsten mechanischen Zertheilung, in Gestalt eines unklaren Rauches, schwebend erhält; — vor allen Dingen aber darf man nicht das unbeständige Gas mit dem Dampfe

*) Hierunter versteht man den Grad des Strebens flüchtiger Körper nach Gasgestalt, wovon weiter unten die Rede sein wird.

verwechseln, obschon manche Schriftsteller unrichtiger Weise beide als gleichbedeutend betrachten.

Das Wassergas hat auch die allen Gasarten gemeinschaftliche Neigung, sich stets mit anderen Luftarten zu vermischen; daher breitet es sich überall in der Luft aus, so dass der Druck der Atmosphäre der Verdunstung des Wassers nur in sofern hinderlich ist, als er die Ausbreitung des Wassergases erschwert. Ueberhaupt kann die Verdunstung keinesweges durch den Druck irgend einer anderen Gasart verhindert werden, als durch das Wassergas selbst, oder überhaupt durch dasjenige Gas, welches durch die Verdunstung selbst erst neu gebildet wird. Desshalb geht die Verdunstung desto schneller vor sich, je weniger Wassergas in der Luft enthalten ist, und hört so gut wie ganz auf, wenn diese so viel Gas aufgenommen hat, als sich bei der Temperatur der verdunstenden Oberfläche darin erhalten kann.

Alles, was ich hier vom Wasser gesagt habe, gilt auch von allen andern flüchtigen Körpern, z. B. Aether, Alkohol, Schwefel, Phosphor, Schwefelsäure, Quecksilber u. dergl. m., obgleich die Verdunstung bei den letztern, weniger flüchtigen Körpern so wenig bedeutend ist, dass sie bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft für 0 angesehen werden kann.

Wenn Wasser oder irgend eine andere flüchtige Flüssigkeit verdunstet, und das Gas davon mit der Luft sich vermengt, so wird die ganze Masse der Luft dadurch um so viel schwerer, als die zugetretene unbeständige Gasart mehr, als die Luft für sich, wiegt, und folglich muss dieselbe auch eine um so viel höhere Quecksilbersäule tragen. Man kann sich hiervon leicht durch einen ganz einfachen Versuch überzeugen. Man biege nämlich eine Glasröhre, von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll innerem Durchmesser, in Gestalt eines Hebers, und schmelze den einen Schenkel derselben am Ende zu. In den offenen Schenkel giesse man dann so viel Quecksilber, dass es etwas über die Hälfte des Schenkels zu stehen kommt, lasse dann durch Neigung des Hebers aus dem andern verschlossenen Schenkel derselben so viel Luft heraus, dass das Quecksilber in beiden Schenkeln in gleicher Höhe steht, wenn man den Heber aufrecht stellt. Ist diess geschehen, so befestige man den Heber in dieser Stellung. Hierauf binde man an das

Ende eines geglühten und weichen Eisendraths ein kleines Stück feinen Waschschwamm fest, welches man mit irgend einer flüchtigen Flüssigkeit, als Wasser, Alkohol oder Aether, angefeuchtet hat, und führe diesen Schwamm durch das Quecksilber hindurch in den verschlossenen Schenkel, wo man ihn einige Augenblicke lässt. Hier verdunstet nun die Flüssigkeit so lange, bis so viel von diesem Gase, als bei der bestehenden Temperatur sich erhalten kann, die Gasgestalt angenommen hat. Wenn man hierauf den Drath nebst dem Schwamme wieder heraus nimmt, bemerkt man, dass das Quecksilber im offenen Schenkel höher als im anderen Schenkel steht. Beim Wasser beträgt dieser höhere Stand in der gewöhnlichen Luft-Temperatur nicht mehr als eine oder ein paar Linien, beim Alkohol aber mehr, und beim Aether sogar einige Zolle.

Stellt man den Versuch auf die Art an, dass man mehrere Barometerröhren mit Quecksilber füllt und sie dann umgekehrt in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss neben einander stellt, so wird man (wenn von diesen Röhren, vor der Füllung mit Quecksilber, die eine völlig rein und ausgetrocknet gewesen, die zweite aber mit Wasser, die dritte mit Alkohol und die vierte mit Aether angefeuchtet worden ist) finden, dass das Quecksilber in allen diesen Röhren eine ungleiche Höhe einnimmt, und dass es hier bei derjenigen Flüssigkeit am niedrigsten steht, bei welcher es im vorigen Versuche den höchsten Stand einnahm. In beiden Fällen aber wirkt einerlei Ursache; im ersteren nämlich hebt die Schwere des unbeständigen Gases eine Quecksilbersäule bis zu einer gewissen Höhe; im letztern Falle hingegen ersetzt die Schwere des unbeständigen Gases eine gleich hohe Quecksilbersäule, um der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten.

Man bedient sich der Höhe der Quecksilbersäule als eines Maasses für die Neigung flüchtiger Flüssigkeiten, Gasgestalt anzunehmen, und nennt diese Neigung deren Expansionskraft oder Tension; so sagt man z. B., die Tension des Wassers betrage bei + 15° Temperatur $\frac{1}{2}$ Zoll, oder genauer 12,837 Millimeter, weil das Wassergas bei dieser Temperatur eine Quecksilbersäule von dieser Höhe tragen kann. Folgende (aus Biot's *Traité de Physique experi-*

mentale et mathematique, *T. I. S.* 531. entlehnte) Tabelle zeigt die

Tension des Wassers in Millimetern für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers.

Grade.	Tension.	Grade.	Tension.	Grade.	Tension.
— 20	1,333	+ 13	11,378	+ 46	72,393
— 19	1,429	14	12,087	47	76,205
— 18	1,531	15	12,837	48	80,195
— 17	1,638	16	13,630	49	84,370
— 16	1,755	17	14,468	50	88,742
— 15	1,879	18	15,353	51	93,301
— 14	2,011	19	16,288	52	98,075
— 13	2,152	20	17,314	53	103,06
— 12	2,302	21	18,317	54	108,27
— 11	2,461	22	19,417	55	113,71
— 10	2,631	23	20,577	56	119,39
— 9	2,812	24	21,805	57	125,31
— 8	3,005	25	23,090	58	131,50
— 7	3,210	26	24,452	59	137,94
— 6	3,428	27	25,881	60	144,66
— 5	3,660	28	27,390	61	151,70
— 4	3,907	29	29,045	62	158,96
— 3	4,170	30	30,643	63	166,56
— 2	4,448	31	32,410	64	174,47
— 1	4,745	32	34,261	65	182,71
0	5,059	33	36,188	66	191,27
+ 1	5,393	34	38,254	67	200,18
2	5,748	35	40,404	68	209,44
3	6,123	36	42,743	69	219,06
4	6,523	37	45,038	70	229,07
5	6,947	38	44,579	71	239,45
6	7,396	39	50,147	72	250,23
7	7,871	40	52,998	73	261,43
8	8,375	41	55,772	74	273,03
9	8,909	42	58,792	75	285,07
10	9,475	43	61,958	76	297,57
11	10,074	44	65,627	77	310,49
12	10,707	45	68,751	78	323,89

Grade.	Tension.	Grade.	Tension.	Grade.	Tension.
+ 79	337,76	+ 97	682,59	+ 115	1247,81
80	352,08	98	707,63	116	1286,51
81	367,00	99	733,46	117	1325,98
82	382,38	100	760,00	118	1366,22
83	398,28	101	787,27	119	1407,24
84	414,73	102	815,26	120	1448,88
85	431,71	103	843,98	121	1491,58
86	449,26	104	873,44	122	1534,89
87	467,38	105	903,64	123	1578,96
88	486,09	106	934,81	124	1623,67
89	505,38	107	966,31	125	1669,31
90	525,28	108	994,79	126	1715,58
91	545,80	109	1032,04	127	1762,56
92	566,95	110	1066,06	128	1810,25
93	588,74	111	1100,87	129	1858,63
94	611,18	112	1136,43	130	1907,67
95	634,27	113	1172,78		
96	658,05	114	1209,90		

Wenn wir zu dem oben angeführten Beispiele vom Heber zurückkehren, und uns vorstellen, dass das Glas des zugeblasenen Schenkels desselben das Vermögen besitze, sich auszudehnen, so sollte das Quecksilber im offenen Schenkel herabsinken, während die Luft im andern Schenkel durch das hinzugekommene Volumen des Wassergases ihren Umfang erweitert. Allein, wenn man die Expansionskraft oder Tension der verdunsteten Flüssigkeit kennt, so ist leicht zu berechnen, um wie viel die Luft durch den Zutritt derselben ausgedehnt wird, weil die Summe der Tensionen von beiden dem Drucke der Atmosphäre das Gleichgewicht halten, das heisst: der Barometerhöhe, bei welcher der Versuch gemacht wird, gleich sein muss. Nehmen wir an, dass wir bei 76 Centimeter Barometerhöhe eine Flüssigkeit, deren Tension 38 Centimeter beträgt, in der Luft verdunsten lassen, so bleibt die Summe der Tensionen von beiden, so lange sie eingeschlossen sind, 1,14 Meter; erhalten sie aber Freiheit, sich auszudehnen, so vermehrt sich ihr Volumen, bis ihre

gemeinschaftliche Tension nur noch 76 Centimeter beträgt. Dann wird aber das Volumen der Luft verdoppelt, so dass deren Tension nur 38 Centimeter ausmacht, d. h. das Volumen des zugetretenen Gases war dem Volumen der Luft gleich. Beträgt hingegen die Tension der Flüssigkeit 19 Centimeter, so muss sich die Luft ausdehnen, bis ihre Tension 57 Centimeter wird, d. h. ihr Volumen vermehrt sich um $\frac{1}{4}$, denn $19 : 76 = 1 : 4$, und das Volumen des neugebildeten Gases macht $\frac{1}{4}$ vom Volumen der Luft aus. Wäre ferner die Tension der Flüssigkeit 72 Centimeter (z. B. wie die des Aethers nahe an seinem Siedepunkte), so müsste die Luft sich so weit ausdehnen, bis ihre Tension nur noch 4 Centimeter betrüge, d. h. um ihr 19faches; weil $4 : 76 = 1 : 19$. Wir wählen noch ein Beispiel aus Biot's Tabelle. Wir sehen aus dieser, dass die Tension des Wassers bei $+18^{\circ} = 15{,}355$ Millimeter beträgt, d. h. dass die eigenthümliche Expansion der Luft dann 744,647 Millimetern entsprechen muss. Da nun $15{,}35 : 760 = 1 : 49{,}5$, so muss die Luft sich um 2 Procent ihres Volumens ausgedehnt haben, welches das Volumen des gasförmigen Wassers ausmacht.

Auf Veranstaltung der französischen Regierung haben Dulong und Arago Versuche über die Tension des Wassers bei höheren Temperaturen angestellt. Folgende Tabelle zeigt das aus ihren Versuchen zusammengestellte Resultat:

Elasticität der Dämpfe		Zugehörige Temperatur des Dampfes.	Druck auf einen Quadratcentimeter in Kilogrammen.
in Atmosphären ausgedrückt.	verglichen mit einer Quecksilbersäule in Metern.		
1	0m,76	100°	1k,033
1,5	1 ,14	112 ,2	1 ,549
2	1 ,52	121 ,4	2 ,066
2,5	1 ,90	128 ,8	2 ,582
3	2 ,28	135 ,1	3 ,099
3,5	2 ,66	140 ,6	3 ,615
4	3 ,04	145 ,4	4 ,132
4,5	3 ,42	149 ,06	4 ,648
5	3 ,80	153 ,08	5 ,165
5,5	4 ,18	156 ,8	5 ,681
6	4 ,56	160 ,2	6 ,198
6,5	4 ,94	163 ,48	6 ,714
7	5 ,32	166 ,5	7 ,231
7,6	5 ,70	169 ,37	7 ,747
8	6 ,08	172 ,1	8 ,264
9	6 ,84	177 ,1	9 ,297
10	7 ,60	181 ,6	10 ,33
11	7 ,36	186 ,03	11 ,363
12	9 ,12	190	12 ,396
13	9 ,88	193 ,7	13 ,429
14	10 ,64	197 ,19	14 ,462
15	11 ,40	200 ,48	15 ,495
16	12 ,16	203 ,6	16 ,528
17	12 ,92	206 ,57	17 ,561
18	13 ,68	209 ,4	18 ,494
19	14 ,44	212 ,1	19 ,627
20	15 ,20	214 ,7	20 ,660
21	15 ,96	217 ,2	21 ,693
22	16 ,72	219 ,6	22 ,726
23	17 ,48	221 ,9	23 ,759
24	18 ,24	224 ,2	24 ,792
25	19 ,00	226 ,3	25 ,825
30	22 ,80	236 ,2	30 ,990
35	26 ,60	244 ,85	36 ,155
40	30 ,40	252 ,55	41 ,320
45	34 ,20	259 ,52	46 ,485
50	38 ,00	265 ,89	51 ,650

Die Tension aller flüchtigen Flüssigkeiten ist bei dem Siedepunkte sich gleich (d. h. = mit dem Barometerstande), und da alle Gase von der Wärme gleichförmig ausgedehnt

werden, so sollte man glauben, dass bei einer gleichen Anzahl von Graden über ihren Siedepunkt hinaus die Tension derselben gleichförmig zunehme. Dasselbe würde dann auch für die Abnahme ihrer Tension unter ihrem Siedepunkte gelten, so dass dieselbe bei einer gleichen Anzahl Graden unter ihrem Kochpunkte auch für alle und jede flüchtige Flüssigkeit sich gleich bleibe. Z. B. das Wasser kocht bei + 100°, der Alkohol bei + 78° und der Aether bei + 35°; daher sollte das Wasser bei + 80°, der Alkohol bei + 58° und der Aether bei + 15° gleiche Tension haben, weil alle drei 20° unter ihren Siedepunkt abgekühlt worden sind. Dalton und Gay-Lussac haben dieses mit Versuchen zu bestätigen gesucht. Gay-Lussac giebt an, dass, wenn man einmal den Siedepunkt irgend einer flüchtigen Flüssigkeit bei 76 Centimeter Barometerhöhe bestimmt hat, die oben mitgetheilte Tabelle über die Tension des Wassers zur Flüssigkeit brauchbar ist, sobald man deren Siedepunkt an die Stelle des Siedepunkts vom Wasser setzt und dann eine gleiche Anzahl Grade ab- und hinzurechnet. Versuche aber, die nachher von Ure und Despretz mit Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen angestellt worden sind, scheinen dieser Annahme nicht günstig zu sein. Wir müssen daher über diesen Gegenstand neue Aufschlüsse erwarten.

So wie sich ein unbeständiges Gas bei der Verdunstung in der Luft verhält, eben so verhält es sich auch, wenn es in einer anderen unbeständigen Gasart verdunstet. Daher kann man bei der Destillation zweier mit einander gemengter, aber nicht chemisch verbundener, Flüssigkeiten, wenn man den Siedepunkt beider kennt, das relative Volumen, welches von ihnen in Gasgestalt übergeht, im Voraus bestimmen, und wenn auch das specifische Gewicht ihrer Gase bekannt ist, lässt sich sogar die relative Gewichtsmenge, die von beiden überdestillirt, im Voraus berechnen (wenn man nämlich die Tension einer jeden Flüssigkeit bei dem Siedepunkte des Gemenges mit dem specifischen Gewichte ihres Gases multiplicirt).

Das Wasser verliert an seiner Neigung zum Verdunsten, d. h. an seiner Expansionskraft oder Tension, wenn es andere Körper aufgelöst enthält, und erfordert dann zum Kochen eine um so höhere Temperatur, je grösser seine Ver-

wandtschaft zu den aufgelösten Stoffen ist. Es hat zwar dann bei einer gleichen Anzahl von Graden unter dem höheren Siedepunkte gleiche Tension mit reinem Wasser; allein sie wird durch die Verdunstung des Wassers und die relative Menge der darin aufgelösten Stoffe verändert, und die Tension wird daher immer schwächer und schwächer, und der Kochpunkt höher, je mehr sich die Flüssigkeit concentrirt. Ist sie dann mit den aufgelösten Stoffen völlig gesättigt, so bleibt die Tension und der Kochpunkt unveränderlich. Z. B. eine gesättigte Kochsalzauflösung kocht bei + 109°, eine ebenfalls gesättigte Auflösung von Salpeter kocht bei + 115$\frac{2}{3}$°. Gewisse Körper verbinden sich mit dem Wasser mit solcher Kraft, dass dessen Tension = 0 wird; diess geschieht aber nur dann, wenn das Wasser eine chemische Verbindung mit den stärkeren Säuren oder den stärkeren Basen eingeht.

Das in der Luft enthaltene Wassergas, oder die Feuchtigkeit der Luft, kann durch unendlich viele Umstände Veränderungen erleiden. So verändert sie sich nach der Beschaffenheit des Landes; sie ist grösser am Meere und in der Nachbarschaft grosser Seen, geringer auf dem festen Lande, und wenn es lange nicht geregnet hat. Hauptsächlich hängen ihre Veränderungen von der Temperatur ab. Wenn diese in einer Luft abnimmt, welche mit so viel Wassergas gemengt gewesen ist, als dieselbe bei diesem Wärmegrade hat aufnehmen können, d. h. welche mit Feuchtigkeit gesättigt gewesen ist, so verliert ein Theil des Wassergases seine Luftgestalt, wird niedergeschlagen und in Dünste verwandelt. Die Durchsichtigkeit der Luft wird dadurch vermindert, und sie wird, je nachdem die Menge des gefällten Wassers grösser oder kleiner ist, mehr oder weniger undurchsichtig und nebelartig. Wenn man z. B. im Winter, bei sehr strenger Kälte, eine Thür öffnet, so strömt ein Theil der äusseren kalten Luft unten herein, vermengt sich mit der wärmeren Zimmerluft, und es wird, wenn die Sonne hinein scheint, ein Nebel sichtbar. Dieser Nebel ist nichts anderes, als der Wasserdampf, der sich aus der wärmeren Stubenluft niederschlägt, wenn sie durch die von aussen eindringende kalte Luft abgekühlt wird. Bei gewöhnlicher Kälte geschieht diess selten, weil da die eindringende kalte Luft sogleich bis zu einem Grade erwärmt wird, bei welchem sich das Wasser-

gas erhalten kann. Aus demselben Grunde erscheint die ausgeathmete Luft im Winter, nicht aber im Sommer, in Gestalt eines Rauches; denn die Winterkälte schlägt das Wassergas nieder, welches beim Ausathmen von der inneren Oberfläche der Lungen ausdünstet; im Sommer aber bleibt es gasförmig und breitet sich in der wärmeren Luft aus. Ist jedoch diese schon vorher mit Feuchtigkeit gesättigt, wie während oder zunächst vor einem Regen, so kann man den Hauch des Athems oft selbst bei 18 und 20 Grad Wärme noch sehen, wiewohl er weit schwächer als im Winter sichtbar ist.

Wenn man einen sehr kalten Körper in warme Luft bringt, so überzieht er sich mit Wasser, oder beschlägt, wie man zu sagen pflegt. Dieses Wasser schlägt derselbe aus der Luft nieder, indem er die ihn umgebenden Luftschichten abkühlt, und dem darin enthaltenen Wassergase seine Wärme entzieht. Wir sehen diess an frisch gefüllten Wasserflaschen und im Winter an unseren Fensterscheiben. Die Luft in unseren Zimmern hat gewöhnlich + 18° bis + 20° Wärme, und enthält zugleich sehr viel Wassergas durch unser Athmen und unsere Ausdünstung; diese Luft wird aber im Winter durch die kälteren Fensterscheiben fortdauernd abgekühlt, daher sich das Wasser auf diesen niederschlägt, und, bei hinreichender Kälte, selbst in Eis verwandelt. Ist die Luft im Zimmer sehr trocken, so beschlagen die Fenster nicht, wenn auch die innere und äussere Temperatur sehr verschieden ist. Bringt man aber eine Schale mit warmen Wasser in das Zimmer, durch dessen Verdunstung die Luft ihre volle Sättigung mit Wassergas erhält, so fangen sie nach wenigen Minuten an zu beschlagen.

Ausserdem wird der Wassergehalt der Luft auch verändert durch lebende Thiere und Pflanzen, deren stete Ausdünstungen ihn vermehren, so wie durch verschiedene Salze und durch eine Menge andere auf der Erdoberfläche befindliche Körper, welche, durch ihre Verwandtschaft zum Wasser, dasselbe aus seiner Gasgestalt in der Luft niederschlagen und deren Feuchtigkeit dadurch vermindern.

Die Eigenschaft poröser Körper, gasförmige Stoffe in ihre Zwischenräume aufzunehmen und zusammenzudrücken, äussert sich weit stärker auf das in der Luft befindliche Wasser-

gas, als auf die beständigen Gasarten. Das Wasser wird von ihnen in bedeutender Menge condensirt, und wir sagen daher, dass diese Körper Feuchtigkeit einsaugen, Werden sie dann in einer kleinen Glasretorte, oder in einer, an dem einen Ende zugeblasenen, Glasröhre erhitzt, so geben sie das Wasser wieder von sich, welches sich in Tropfen an dem kälteren Theile der Röhre anlegt. Körper, deren Poren so weit sind, dass sie beständige Gasarten nicht bedeutend einsaugen, verdichten dennoch die unbeständigen Gase, und daher kommt es, dass gepulverte Körper, wenn man sie einige Stunden stehen lässt, selbst in trockener Luft, Wassertropfen geben, wenn man sie auf die angeführte Weise in einer Glasretorte oder Glasröhre erhitzt. Werden sie nach der Erwärmung wieder herausgenommen, so ziehen sie wieder, wie vorher, Feuchtigkeit an. Die Mengen des auf diese Weise condensirten Wassers sind, nach der verschiedenen Natur der Körper und nach dem ungleichen Wassergehalt der Luft, verschieden. In einer feuchten Luft wird mehr Wassergas condensirt, und wenn die Luft trockner wird, verdunstet wieder ein Theil des verdichteten Wassergases. Aus dieser Ursache ist es sehr schwierig, gepulverte Körper zu sehr genauen chemischen Versuchen abzuwägen, weil sie, wenn auch durch Glühen alles Wasser aus ihnen ausgetrieben ist, während des Wägens wieder so viel Wasser aus der Luft verdichten, dass es Einfluss auf den Erfolg der Versuche haben kann. In feuchter Luft darf desshalb, nach meinen Erfahrungen, kein gepulverter Körper gewogen werden, wenn man recht genaue Untersuchungen anstellen will.

Die Lehre vom Messen des Wassergas-Gehalts der Luft nennt man Hygrometrie, und die dazu bestimmten Instrumente Hygrometer oder Hygroskope. Die Feuchtigkeit der Luft steht, nach dem, was ich darüber angeführt habe, in genauem Verhältnisse mit der Temperatur, so dass sie mit derselben Menge Wassergas, die ihr z. B. bei + 5° das Maximum von Feuchtigkeit giebt, bei + 20° ganz trocken sein kann. Das Hygrometer soll uns daher angeben, bei welchem Wärmegrade die Luft, mit dem Wassergase, welches sie enthält, ihr Maximum an Feuchtigkeit erreicht haben würde; oder, um einen bestimmteren Ausdruck zu brauchen: welcher Wärmegrads-Tension ihr Gehalt an Was-

sergas entspreche; folglich, um wie viel die Luft abgekühlt werden könne, ohne etwas von ihrem Wasser abzusetzen, oder wie viel Wassergas sie, ausser demjenigen, welches sie schon vorher enthielt, noch aufzunehmen vermöge.

Um nun zu finden, welchem Grade der Temperatur der Wassergehalt der Atmosphäre entspricht, füllt man Wasser in ein längliches cylindrisches Glasgefäss; beschlägt das Glas, so wird das Wasser wieder ausgegossen, das Glas äusserlich wieder völlig gut abgetrocknet, und das Wasser abermals hineingegossen. Setzt sich wieder Feuchtigkeit an das Glas an, so wird es nochmals ausgefüllt und äusserlich sorgfältig getrocknet, und diess so oft wiederholt, als das Glas nach dem Füllen mit Wasser äusserlich noch beschlägt. Dann untersucht man die Temperatur des Wassers, welche nun zu erkennen giebt, bei welchem Wärmegrade die Luft mit der Menge Wasser, die sie enthält, gesättigt sein würde; wenn man dann auf der Tabelle diesen Wärmegrad aufsucht, so findet man die Tension des Wassergases, welche durch die Höhe der Quecksilbersäule ausgedrückt ist, die sie zu tragen im Stande sein würde,

Noch genauer und leichter kann der Wassergehalt der Luft bestimmt werden, wenn man sich eine Thermometerkugel von Stahl oder Silber machen, sie äusserlich auf's Feinste poliren lässt, und eine Thermometerröhre von gehöriger Länge luftdicht in sie einkittet. Das Thermometer wird auf die gewöhnliche Weise mit Quecksilber, oder, bei einer Silberkugel, mit gefärbtem Alkohol gefüllt. Will man nun den Wassergehalt der Luft prüfen, so nimmt man kaltes Wasser, oder macht sich, wenn es nicht kalt genug zu haben ist, erkältende Gemenge von Salmiak mit Wasser oder Schnee. Man umgiebt dann die Thermometerkugel mit einem wasserdichten Futterale von Wachstaffet und steckt sie in das kalte Wasser; bei jeden ein oder zwei Graden, um welche das Thermometer sinkt, nimmt man es aus seinem Futterale heraus, um nachzusehen, ob die Kugel beschlägt. Endlich kommt man dabei auf einen Punkt, wo sie beim Herausnehmen sich mit einem Hauche überzieht, der aber schnell wieder vergeht. Man beobachtet nun diesen Wärmegrad und findet dabei in der Tabelle die Tension des Wassergehalts der Luft. Je grösser der Unterschied zwischen

der Lufttemperatur und dem gefundenen Wärmegrade ist, desto trockner ist die Luft, und umgekehrt. Wenn z. B. die Temperatur der Luft + 20° ist, und das Hygrometer beschlägt erst dann, wenn es bis + 8° abgekühlt ist; so ergiebt sich daraus, dass die Luft um + 12° abgekühlt werden konnte, ehe sie etwas Wasser absetzte, und dass alle Verdunstung mit einer Kraft geschehen musste, welche gleich ist dem Unterschiede zwischen der Tension des Wassers bei + 8° und bei + 20°.

Daniell hat ein sehr brauchbares Hygrometer eingerichtet, das aus einem Kryophor (s. S. 68.) besteht, in welchen, statt Wasser, Aether eingeschlossen wird, und in dessen einem Schenkel ein kleines Thermometer steht. Die Kugel des Thermometers ist länglich, und steht zur Hälfte unter der Oberfläche des Aethers. Wird die leere Kugel des Kryophors mit Eis oder im Sommer auf die Weise abgekühlt, dass man sie mit Musselin umbindet und diesen mit Aether befeuchtet, so entsteht eine Verdunstung des Aethers in der andern Kugel, welche dadurch abgekühlt wird, so dass sie anfängt, sich von aussen mit Wasserdunst zu beschlagen. Das Thermometer zeigt dann inwendig die Temperatur der Kugel an.

Man hat noch verschiedene andere Instrumente zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit, die auf ganz anderen Grundsätzen beruhen und ein weit unvollkommeneres Resultat geben. Diese nennt man eigentlich Hygroskope, weil sie den Grad der Trockenheit der Luft nur ungefähr angeben. Von dieser Art sind: Saussure's Haar- und de Luc's Fischbein-Hygrometer, ingleichen die Hygrometer von Darmsaiten und Tannenbretchen. Sie gründen sich sämmtlich darauf, dass die Körper, aus welchen sie angefertigt sind, nach dem verschiedenen Feuchtigkeitszustande der Luft, mehr oder weniger Wasser aus derselben anziehen, und sich dadurch ausdehnen oder zusammenziehen.

Saussure's Haar-Hygrometer zeichnet sich von andern durch seine Brauchbarkeit und durch die Richtigkeit seiner Resultate aus. Es giebt aber nicht, wie die oben angeführte Methode, den ganzen Gehalt ber Luft an Wassergas, sondern nur deren relative Trockenheit, d. h. es zeigt, wie weit die Luft vom Maximum der Feuchtigkeit für die Temperatur, bei der die Beobachtung geschieht, entfernt ist.

Gay-Lussac

Gay-Lussac ist es jedoch gelungen, eine Tabelle zusammen zu stellen, worin die Grade des Haar-Hygrometers in entsprechenden Tensionen des Wassergases angegeben sind; ich muss aber, um mich hier nicht zu lange bei diesem Gegenstande aufzuhalten, meine Leser desshalb auf den Artikel Hygrometer im letzten Bande verweisen.

Leslie's Thermo-Hygrometer besteht aus zwei gleichgehenden Thermometern, wovon die Kugel des einen mit Leinwand umwickelt, und diese mit Wasser angefeuchtet wird. In feuchter Luft zeigen beide einerlei Temperatur; in trockener Luft hingegen steht das umwickelte desto tiefer, je trockener die Luft ist und je stärker die Kugel durch die Verdunstung abgekühlt wird. August hat diese Idee von Neuem in Anwendung gebracht, und hat gezeigt, dass dadurch eben so sichere Resultate wie mit den Daniell'schen Hygrometer erhalten werden; nur wird der Temperaturunterschied zwischen der nassen und der trockenen Kugel nur die Hälfte von dem, welchen Daniell's Hygrometer angiebt, was nachher durch Rechnung zu berichtigen ist. Leslie hat noch ein anderes Instrument zum Messen des Wassergehalts der Luft erfunden, welches aus einer Kugel von porösem Steingut besteht, in welche eine graduirte Glasröhre eingekittet ist; die Kugel wird durch die Röhre verschlossen, damit die Höhe der Wassersäule nicht auf die Wände der Kugel drückt. Die poröse Masse der Kugel lässt nun das Wasser durchgehen, so dass sich das Aeussere der Kugel stets feucht hält. Je trockener die Luft ist, desto mehr Wasser verdunstet von der Oberfläche der Kugel, und desto schneller sinkt das Wasser in der Röhre nieder. Wäre die Luft um die Kugel in voller Ruhe, so würde die Schnelligkeit des Herabsinkens des Wassers in der Röhre sich verhalten, wie die Trockenheit der Luft, und das Instrument würde ein Hygrometer sein; allein da die Bewegung der Luft die Verdunstung befördert, so kann es nur dazu dienen, die Stärke der Verdunstung zu messen, und Leslie hat es daher Atmometer, Verdunstungsmesser, genannt.

Die sowohl in chemischer als physikalischer Hinsicht interessante Lehre von der Verdunstung ist ein Resultat der Untersuchungen der neueren Zeit. Leroy, welcher die Behauptung vertheidigte, dass das Wasser in der Luft eben

so aufgelöst werde, wie ein fester Körper im Wasser, hat durch seine Versuche viel zur näheren Ausmittelung dieses Gegenstandes beigetragen. Er bediente sich zuerst eines mit Eis gemengten Wassers, das er mit einem Thermometer umrührte, um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Aussenseite des Glases zu beschlagen anfing. De Luc, welcher Leroy's Ansichten verwarf, stellte sich vor, dass das Wasser in der Luft auf eine uns unbekannte Weise in seine Bestandtheile zerlegt, und wenn der Himmel sich trübt und Regen zu fallen anfängt, wieder zusammengesetzt werde. Dalton bewies durch Versuche in der Barometer-Leere, dass die Tension des Wassergases nicht von der Anwesenheit der Luft, sondern nur von der Temperatur abhänge; er bestimmte die Tension des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (nach welchen Bestimmungen die oben mitgetheilte Biot'sche Tabelle berechnet ist), und mittelte den grössten Theil der Gesetze für die Verdunstung flüchtiger Körper aus. Da er durch Versuche gefunden hatte, dass Aetherdampf die nämliche Tension wie Wasserdampf hat, so zog er daraus den Schluss, dass alle unbeständigen Gase die nämliche relative Tension haben müssten, welches aber, wie wir gesehen haben, nicht der Fall zu sein scheint. Gay-Lussac bestätigte Dalton's Angaben, und brachte die Lehre von der Verdunstung flüchtiger Körper und deren Tension bei ungleichen Temperaturen in ein zusammenhängendes System.

Vorkommen des Wassers in der Natur.

a) *Vorkommen des tropfbarflüssigen Wassers in der Atmosphäre.* Der Wassergehalt der Luft ist unaufhörlichen Veränderungen unterworfen, die theils von der beständigen Bewegung, welche die ungleiche Vertheilung der Wärme in ihr verursacht, theils von dem geringeren specifischen Gewichte der wasserhaltigeren Luft, und theils von der ungleichen Temperatur der verschiedenen Stellen des Erdbodens und der Luftschichten herrühren.

Hörte die Sonne auf zu scheinen, so würde der tropfbarflüssige Theil der Erdmasse in der vollkommensten Ruhe bleiben, und die Luft stets eine unveränderliche Menge von Wassergas enthalten, welche der Tension des Wassers bei der bestehenden Erdtemperatur entspräche, wenn diese nicht

etwa so absolut kalt wäre, dass die Tension 0 würde. So aber treffen die Sonnenstrahlen unsere Erde, werden von der festen Masse derselben zerlegt, und lassen dabei ihre Wärme fahren; dadurch wird die unterste Schicht der Atmosphäre stark ausgedehnt und muss in die Höhe steigen, um einer kälteren Luft Platz zu machen, welche überall in ihr niedersinkt und eine Art Bewegung in der Luft verursacht. Dabei erwärmen die Sonnenstrahlen die verschiedenen Theile der Erdoberfläche ungleich stark, das Land mehr, als das Wasser, welches den grössten Theil der Sonnenstrahlen zurückwirft, wodurch eine zweite, stärkere Bewegung der Luft verursacht wird. Endlich wird auch der mittlere Theil der Erde stark erwärmt, während um die Pole herum eine strenge Kälte herrscht, und hieraus muss die stärkste Bewegung in der Atmosphäre entstehen. Denn über den erwärmten Erdstrichen muss die warme Luft stets emporsteigen und allmählig von der Luft aus den kälteren Gegenden wieder ersetzt werden; die höhere, wärmere und leichtere Luftsäule, welche emporstieg, muss sich aber seitwärts wieder herabziehen und den Gegenden zuströmen, wo die kältere Luft herkam, und so im Grossen ein ähnlicher Kreislauf in der Luft entstehen, wie ich oben beschrieben habe, wo von der Art der Erwärmung flüssiger Körper und von der Fortpflanzung der Wärme in denselben die Rede war. In diesem grossen Kreislaufe müssen, durch die ungleiche Erwärmung einzelner Stellen u. s. w., noch Tausende von kleineren Kreisläufen sich bilden, und die Atmosphäre muss auf diese Weise in einer unaufhörlichen Unruhe erhalten werden *).

Alle diese Veränderungen sind indessen sehr oft so unbedeutend, dass sie von uns nicht wahrgenommen werden und weder Sturm noch Wind erzeugen. Diese letzteren entspringen zwar ebenfalls aus jenen allgemeinen und langsameren Veränderungen in den Bewegungen der Atmosphäre,

*) Beispiele davon sieht man, wenn grössere oder kleinere Erdstrecken mit Wolken bedeckt sind und die Luft unter diesen abgekühlt wird. Wenn an einem klaren und warmen Sommertage eine kleine Wolke vor der Sonne vorbeizieht und diese bedeckt, so bemerkt man dabei immer einen, mehr oder weniger starken Luftzug, welcher nach dem Schatten hinströmt, weil sich die Luft hier abkühlt und zusammenzieht.

stehen aber auch noch mit den Bewegungen des Barometers im Zusammenhange, deren Hauptursachen uns bis jetzt noch verborgen sind. Sie heben übrigens den Gang der, durch die ungleiche Erwärmung der Erdkugel entstehenden Bewegungen der Atmosphäre nicht auf, obgleich sie dieselben stellenweise verändern.

Die Luft bleibt folglich über der Oberfläche des Erdbodens und der Seen niemals so lange stehen, dass sie sich dem höchsten Grade der Feuchtigkeit nähern könnte. Vielmehr wird diese, durch Verdunstungen bis zu einem gewissen Grade feuchte Luft, durch die mehr oder minder starken Bewegungen der Atmosphäre, in Regionen des Luftkreises oder nach Gegenden der Erde geführt, wo sie abgekühlt wird und den, dieser Abkühlung entsprechenden Theil ihres Wassers absetzt, welcher dann Wolken, Regen, Nebel u. dergl. m. bildet. Strömt nun diese, durch Erkältung von ihrer vorigen Feuchtigkeit befreite Luft wiederum nach wärmeren Ländern oder den unteren Regionen der Atmosphäre wieder zu, so ist sie, im Verhältniss der Temperatur der letztern, im hohen Grade trocken und kann sich von Neuem wieder mit Wassergas mengen. Wegen dieser unaufhörlichen Veränderungen kann der Gehalt der Luft an Wassergas niemals so gleichförmig sein, wie ihr Gehalt an beständigen gasförmigen Gemengtheilen ist, und durch diesen Umstand werden Quellen, Flüsse, Seen und zugleich die ganze lebende Natur erhalten.

Wolken und Regen. Um die Bildung der Wolken und die Entstehung des Regens richtig zu begreifen, muss man sich vorstellen, dass beides über einem grossen, gleichförmig erwärmten Landstriche und bei einer vollkommenen Ruhe in den oberen und unteren Regionen der Atmosphäre vor sich gehe. — Das Wasser der Seen, Flüsse und des feuchten Erdreichs verdunstet mit der, seiner Temperatur angemessenen Tension; die Luft aber, welche das hierbei entstehende Wassergas aufnimmt, wird theils durch dessen Beimengung, theils durch die Erwärmung vom Sonnenlichte, leichter, und muss hierdurch aufsteigen und einer weniger feuchten Luft Platz machen. Sie zieht sich auf diese Weise nach und nach bis zu Luftschichten empor, wo sie so sehr abgekühlt wird, dass das Wasser, welches sie mit sich führt,

seine Gasgestalt nicht mehr behalten kann und in Gestalt eines Dampfes niedergeschlagen wird. Je wärmer die Luft und je weniger sie mit Wasser gesättigt ist, in desto grösserer Höhe geht dieser Niederschlag vor sich, welcher nur dadurch sichtbar wird und Wolken bildet, dass die Masse der Dämpfe theils von der Sonne erleuchtet wird, theils diese verdeckt. Je dichter die Dämpfe sich zusammenhäufen, desto weniger durchsichtig werden sie, und desto dunkler erscheinen sie uns.

Die Wolken wachsen nach und nach, und erhalten sich, weil die kleinen Bläschen mit der Luft ziemlich gleiches specifisches Gewicht haben, einige Zeit in den höheren Regionen der Luft schwebend; es ist aber noch den Physikern ein Räthsel, wie es kommt, dass sie sich ganze Tage lang in der Luft schwebend erhalten können. Diese Erscheinung steht in keinem Zusammenhange mit der Erwärmung der unteren Schicht der Atmosphäre oder der auswendigen Seite der Wolken selbst, wie einige Naturforscher annehmen wollten, denn sie verändern ihre Lage auch in der Nacht nicht. Haben sie endlich einen gewissen Grad von Dichtheit erlangt, so fangen sie allmählig an sich zu senken, und wenn die Dämpfe nun wieder in eine niedrigere, wärmere Luftschicht kommen, werden sie nach und nach wieder aufgelöst, bis die Luft ihr Maximum von Feuchtigkeit erreicht hat. Man sieht dabei deutlich, wie ganze Wolken sich senken, ohne dass noch ein Tropfen Regen gefallen ist. Die Luft zwischen der unteren Fläche der Wolken und der Erde wird dadurch ihrem höchsten Grade von Feuchtigkeit nahe gebracht, dass die Wolken die Sonne verdecken, diese Luft dadurch abgekühlt und die Tension des Wassers vermindert wird. Hat die Luft endlich dieses Maximum erreicht, so fängt es an zu regnen. Beobachtet man das Hygrometer, so sieht man, wie die Feuchtigkeit der Luft sich nach und nach vermehrt, bis sie auf's Aeusserste gebracht ist, wo dann einige Augenblicke vorher oder nachher die ersten Regentropfen fallen.

Die Regentropfen werden durch die kleinen Luftbläschen gebildet, die, wenn sie bei ihrem Falle von der feuchten Luft nicht mehr aufgelöst werden, in immer grössere Berührung mit einander kommen und kleine Wasserkugeln bilden.

Indem diese Tropfenbildung einmal angefangen hat, so setzt sie sich über die ganze Wolke fort; es ist uns aber ganz unbekannt, wodurch sie bedingt wird. Die Tropfen nehmen beim Niederfallen an Grösse zu, theils durch die Vereinigung mit anderen Bläschen und Tropfen, theils dadurch, dass sie gewöhnlich aus einer kälteren in eine wärmere Luftregion fallen, und so wie jeder andere kalte Körper in warmer und feuchter Luft, während des Fallens, Wasser an ihrer Oberfläche niederschlagen. Desshalb sind im Sommer die Tropfen beim Anfange eines Regens grösser, und werden nachher allmählig kleiner. Im Winter hingegen und in den kälteren Jahreszeiten, wo der Unterschied zwischen der Temperatur der oberen und unteren Luftschichten geringer ist, oder wenn, wie zuweilen geschieht, die in der Höhe niedergeschlagenen Wasserdünste zum Theil die Temperatur des Landstrichs, aus welchem sie hergeführt worden sind, noch beibehalten, und daher wärmer als die untere Luft sind, ist jener Unterschied weniger merklich. Bei Stürmen, Gewitter und Regenwetter kommen ebenfalls vielfältige Veränderungen vor. — Ganz allmählig schlägt sich auf diese Weise die Wolke gänzlich nieder, der Himmel heitert sich auf, die Sonne kommt wieder zum Vorschein, und die vom Regen abgekühlte Luft wird wieder erwärmt. Das Hygrometer zeigt nun ein schnelles Zunehmen der Trockenheit, weil das Wasser, womit die Luft während des Regens gesättigt war, durch die kalten Regentropfen gefällt wurde, und je kälter der Regen war, desto trockener wird die Luft nachher, aus leicht begreiflichem Grunde.

Diess sind die Grundregeln für den Regen überhaupt, und fast ganz so beschaffen ist der Regen, welcher nach einem aufgestiegenen Morgenthaue fällt. Allein höchst selten trägt sich dieses Phänomen bei vollkommener Windstille und so einfach zu, als ich es beschrieben habe. Die beständigen Bewegungen der Atmosphäre und die Elektricitäten bringen Veränderungen darin hervor, die zwar zum Theil leicht begreiflich sind, zum Theil aber bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse unerklärlich bleiben.

Selten fällt der Regen gerade auf der Stelle nieder, von welcher vorher das Wasser durch Verdunstung aufstieg, sondern meistens wird dieses von der Luft eine kürzere

oder längere Strecke weit fortgeführt, ehe es abgekühlt, verdichtet und niedergeschlagen wird. Das meiste verdunstet von der Oberfläche der Meere und Seen, auch fällt eine Menge davon wieder dahin zurück; indessen wird auch ein grosser Theil davon auf das Land geführt.

In Folge der Neigung der Erde auf ihrer Bahn, hat jeder Landstrich zwei Hauptjahreszeiten, eine entschieden wärmere, den Sommer, und eine andere kältere, den Winter; zwischen beiden bilden der Herbst und Frühling blosse Uebergänge. Während der wärmeren Jahreszeiten verdunsten die Seen und die Feuchtigkeiten des Erdbodens, und das verdunstete Wasser folgt der warmen aufsteigenden Luft, zufolge des oben erwähnten allgemeinen grossen Kreislaufes, nach den kälteren Ländern, deren kältere und trockenere Luft die entwichene wärmere und feuchtere Luft wieder ersetzt. Jene wärmere, mit Wassergas gemengte Luft wird allmählig auf diesen Stellen abgekühlt und bildet Wolken und Regen, und zwar so, dass, wenn sie in einer Temperatur einen gewissen Vorrath davon abgesetzt hat, sie dann in einem kälteren Klima noch mehr absetzen kann. Daher sind die Sommermonate im Allgemeinen mehr trocken, und der Herbst, Frühling und Winter feucht und reicher an Regen und Schnee. Auch gilt dieses für den ganzen Erdball, selbst für den Aequator, wo der Winter bloss einige Grade kühler als der Sommer ist, wo aber diese geringe Abkühlung dennoch hinreicht, das Wasser zu verdichten, welches von den wärmeren Erdstrichen verdunstet. Daher rührt es auch, dass das Wasser in unseren Seen und Flüssen im Sommer sich vermindert, in den drei folgenden Jahreszeiten aber nach und nach wieder vermehrt.

Inzwischen regnet es im Sommer ebenfalls, und das kommt daher, dass theils die warme Luft an der Erdoberfläche oft mehr Wasser aufnimmt, als sie bei ihrem Aufsteigen in höhere Luftschichten in Gasgestalt an sich behalten kann, welches sich dann verdichtet und wieder niederfällt, theils daher, dass die unregelmässigen Winde ausserhalb der Wendekreise die Sommerluft oft unmittelbar aus einem wärmeren nach einem kälteren Lande treiben, wo ihr Wassergehalt verdichtet wird und Regen bildet. Der Sommer hat im

Allgemeinen meist klare Tage; der Winter hingegen hat selten klare, sondern meist neblige Tage.

Der Regen ist von verschiedenen Graden der Heftigkeit, und erhält hiernach besondere Namen, wie Staubregen, Platzregen u. s. w. Die Verschiedenheit des Regens rührt von der ungleichen Höhe der Wolken über der Erdoberfläche her, wenn sie nicht durch die Elektricität entsteht. Bei einem Staubregen streichen die Wolken oft ganz auf der Erde hin, bei einem stärkeren Regen gehen sie weit höher. Je höher die Wolken ziehen, desto grösser werden die Tropfen beim Fallen und desto schneller stürzen sie herab. Daher ist ein Platzregen in wärmeren Ländern gewöhnlicher, als im Norden, weil in jenen die wärmeren Schichten der Atmosphäre tiefer sind und das Wassergas daher genöthigt wird, vor seiner Verdichtung zu Wolken, in eine grössere Höhe aufzusteigen. Daher werden die Regentropfen zwischen den Wendekreisen bisweilen so gross, dass sie $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser haben, und unter dem Aequator hat man sie sogar zuweilen von einem ganzen Zoll im Durchmesser beobachtet.

Gewitterregen nennen wir einen solchen Regen, welcher von den oben, beim Gewitter erwähnten Erscheinungen der Elektricität begleitet ist. Die Gewitterwolken kommen oft sehr schnell heran, ziehen gegen den herrschenden Wind, und haben oft heftige Sturmwinde zu Vorläufern, welche ganz schmale Erdstreifen einnehmen. Ihre Entstehung, ihr Zusammenhang mit der Elektricität, ob diese Ursache oder Folge der oft sehr geschwinden Bildung der Gewitterwolken sei, ist uns gänzlich unbekannt. Manche haben die ungereimte Vermuthung aufgestellt, der Knall des Donners werde in den höheren Luftschichten durch die Entzündung eines Gemenges von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft, mittelst des elektrischen Funkens, hervorgebracht, und der herabfallende Regen werde dadurch erzeugt. Allein es lassen sich die augenscheinlichsten Beweise gegen diese Behauptung aufstellen, die sich bloss auf die Aehnlichkeit des Schalles und auf den Umstand gründet, dass die Gewitterwolken Regen geben.

Ein Regen wird gewöhnlich durch das Fallen des Barometers angekündigt. Diess rührt wahrscheinlich daher, dass

die Luft in dem Maasse, als ihre Feuchtigkeit zunimmt, leichter, folglich die Atmosphäre höher, als bei trockener Luft, wird, wodurch der obere Theil der feuchten Luftsäule sich seitwärts niedersenkt und folglich keiner so hohen Quecksilbersäule, als vorher, das Gegengewicht halten kann. Man hat auch, wiewohl vielleicht weniger richtig, den Regen für eine Folge von der Verdünnung der Luft erklärt, welche das Fallen des Barometers zu erkennen giebt; ungefähr auf dieselbe Weise, wie die Luft in einer feuchten Glocke über der Luftpumpe trübe wird und sich mit Wasserdämpfen füllt, wenn man sie durch einige Pumpenzüge verdünnt, weil die in der Glocke sich ausdehnende Luft Wärme von dem Wassergase einsaugt, dessen Tension vermindert, und dasselbe daher theilweise niederschlagen muss. Dieses nimmt indessen seine vorige Gasgestalt und Durchsichtigkeit in wenigen Augenblicken wieder an, sobald man wieder Luft zulässt.

Schnee. Wenn sich Wolken bei einer Temperatur unter 0° bilden, so verwandeln sich die Wasserdünste in unendlich kleine und nadelförmige Krystalle, von welchen sich immer mehrere unter Winkeln von 60° und 120° zusammensetzen, wie die Nadeln des gefrierenden Wassers, und dadurch sehr verschiedenartige Krystallgestalten, vom schönsten Ansehn, bilden, welche einander bei einem und demselben Schneewetter immer gleich sind. Sie wachsen im Fallen, wie die Regentropfen, und häufen sich oft zu grossen Flocken zusammen. Ueberhaupt gilt vom Schnee alles das, was ich vom Regen gesagt habe, und der Unterschied liegt bloss in der Temperatur.

Bei einem windstillen und sehr kalten Tage fällt kein Schnee, weil kein Wassergas gefällt werden kann, sondern wenn es da schneien soll, muss uns eine weniger kalte und feuchtere Luft zugeführt werden. Diese wird dann abgekühlt, setzt ihr Wasser ab und bildet Schnee. Daher pflegt auch die Luft kurz vor dem Schneien milder zu werden, als vorher. Gewöhnlich schreibt man diese Erscheinung der Krystallisation des Wassers zu, wobei die Wärme des Gases frei würde; allein in diesem Falle würde die Wärme von Neuem die Tension des Wassers vermehren, und es könnte daher in jedem Falle nicht mehr Schnee gebildet werden, als die Abkühlung gestattete. — Wenn wir bei Nordwind zu-

weilen Schnee mit starker Kälte und Sturm bekommen, so ist dieser Schnee gewöhnlich in der aus wärmeren Ländern kommenden Luft gebildet, welche die höheren Regionen der Atmosphäre in entgegengesetzter Richtung durchstreicht.

Wenn Nordwind ohne Schnee weht, so ist die Luft gewöhnlich klar, und Schnee und Eis verdunsten. Diese Luft ist nämlich in nördlichen Ländern stärker abgekühlt worden, und hat dort ihr Wasser abgesetzt. Wenn sie nun auf ihrem Wege nach Süden allmählig weniger kalt wird, so nimmt ihr Vermögen zu, mehr und mehr Wassergas an sich zu behalten, und dieses verdunstet, nach Verhältniss der Lufttemperatur, von dem Schnee und Eise, über welches die Luft hinstreicht.

Hagel wird ebenfalls durch Kälte erzeugt, aber unter ganz anderen Umständen. Er entsteht nur im Sommer, oder in wärmeren Ländern, und zwar, einer allgemeinen Beobachtung zufolge, nur, wenn die Sonne sich über dem Horizont befindet und die Luft nicht so kalt ist, dass die Wasserdämpfe selbst erstarren können, jedoch in den höheren Regionen der Atmosphäre schnell eine so starke Kälte entsteht, dass die schon gebildeten Regentropfen zu Eis gefrieren. Der Hagel besteht daher aus runden Körnern und nicht aus regelmässigen Krystallen, wie der Schnee. Gewöhnlich sind diese Hagelkörner so kalt, dass das Wasser, welches sich im Herabfallen an sie ansetzt, sogleich zu Eiskrusten gefriert, in welchen das ursprüngliche Hagelkorn als ein weisser und durchsichtiger Kern eingeschlossen ist. In wärmeren Ländern, wo die Wolken oft sehr hoch gehen und die Luft mehr Feuchtigkeit enthält, wird der Hagel oft weit grösser, als bei uns, und bisweilen fallen Stücke von mehreren Pfunden Schwere. Diese bilden sich jedoch nicht auf einmal in der Luft, sondern vergrössern sich erst im Herabfallen, theils durch das Wasser, das sich wegen ihrer Kälte auf ihnen niederschlägt, theils durch das Zusammenfrieren mehrerer Körner, welche sich mit jedem Augenblicke vermehren müssen, weil die Schnelligkeit der grösseren Hagelkörner in grösserem Verhältnisse, als bei den kleineren, zunimmt, diese daher von den grössern im Fallen ereilt werden und sich an sie festsetzen.

Die Ursache einer so schnell entstehenden Kälte in der

Sommeratmosphäre ist uns unbekannt. Jedes Hagelwetter ist, wo nicht stets von Gewitter, doch wenigstens immer von sehr deutlichen Merkmalen von Elektricität begleitet; in welchem Zusammenhange aber die Elektricität mit jener schnellen Erzeugung von Kälte stehe, können wir noch nicht erklären.

Die Nebel rühren von denselben Ursachen, wie die Wolken, her, und sind eigentlich nichts anderes, als Wolken, die sich nahe an der Erdoberfläche bilden. Sie entstehen, wenn die Luftwärme schnell um mehrere Grade gegen die Temperatur des Erdbodens abgekühlt wird, wobei das Wasser mit der, der Wärme der Erde angemessenen Tension von der Oberfläche der Erde und der Gewässer zu verdunsten fortfährt, das neugebildete Wassergas aber sogleich in der Luft wieder abgekühlt und niedergeschlagen wird, nachher aber, wegen der Bewegung der wärmeren Luft am Erdboden, allmählig höher und höher steigt. Der Nebel beginnt auf diese Weise, einige Stunden nach Sonnenuntergang oder eine Stunde vor ihrem Aufgange, über Wasser und sumpfigen Wiesen, und dauert fort, bis er entweder durch seine eigene Schwere als eine Art von Staubregen niederfällt, oder bis er nach Aufgang der Sonne durch die erwärmte Luft aufgelöst wird. Oft sieht man dabei, wie er vom Erdboden zu verschwinden anfängt, und dann auch nach oben zu allmählig abnimmt, in dem Maasse, wie die Luftschichten immer höher und höher hinauf erwärmt werden. Da die Oberfläche des Wassers stärker verdunstet, als das trockene Land, so ist der Nebel über Seen, und dann zunächst an den Seeküsten am häufigsten und dichtesten, weniger allgemein aber auf dem Lande. Er kann sich eben so gut im Winter, als im Sommer bilden, und man sieht in kalten Wintertagen oft Quellen und nicht zugefrorene Ströme rauchen. Wenn der Nebel bei starker Kälte fällt, so setzt er sich in wollähnlichen Krystallen an Bäume und Häuser an und bildet den Reif.

Thau. Der Unterschied zwischen der Temperatur des Tages und der Nacht verändert den Wassergehalt der Luft; aber statt dass das Wassergas sich in Gestalt eines Dampfes in der Luft niederschlagen sollte, setzt es sich auf dem Erdboden ab und die Luft behält ihre Durchsichtigkeit. Es ist

schwierig, alle beim Niederfallen des Thaues wirkenden Kräfte zu bestimmen; seine Grundursache aber ist die Abkühlung, und dass er sich nicht in der Luft, sondern auf dem Erdboden niederschlägt, kommt von der Anziehung der festen Körper zum Wasser und von dem Umstande her, dass der Niederschlag in der, dem Erdboden am nächsten gelegenen Luftschicht, als der wärmsten und wasserreichsten, seinen Anfang nimmt. Das Wassergas der oberen Luftschichten breitet sich dann allmählig nach der unteren, als nach einer von Wassergas freieren Luft, aus, und daher kommt es, dass der Niederschlag nach unten seinen Fortgang hat. Die Anziehung der festen Körper zum Wasser wird übrigens dadurch bewiesen, dass sich der Thau nicht auf alle Körper gleichförmig anlegt. Nichtleiter der Wärme werden am meisten davon befeuchtet, Leiter hingegen weniger, und Metalle werden sehr selten davon feucht, wenn es nicht ungewöhnlich stark gethaut hat. Man hat sich die Erklärung dieses Phänomens durch die Beobachtung erschwert, dass der Erdboden beim Fallen des Thaues immer um einen oder einige Grade wärmer als die Luft sei; diess verhält sich auch für eine Tiefe des Erdbodens von einem oder ein paar Zollen wirklich so, allein die oberste Rinde des Bodens und die darauf stehenden Gewächse erkalten durch Ausstrahlen der Wärme, und folglich mit weit grösserer Schnelligkeit, als die Luft. Wells hat durch eine Reihe sehr interessanter Versuche bewiesen, dass das Niederschlagen des Thaues durchaus eine Wirkung der, durch Ausstrahlung von Wärme entstehenden Abkühlung sei. Er legte z. B. des Abends eine abgewogene Menge Wolle unter freien Himmel, und neben diese eine andere gleich grosse und zu einer gleich grossen Oberfläche ausgebreitete Menge, stellte aber über die letztere einen Tisch. Die unbedeckte Wolle hatte weit mehr an Gewicht gewonnen, als die unter dem Tische liegende, weil zwischen der letztern und dem Tische eine gegenseitige Ausstrahlung von Wärmestrahlen stattgefunden hatte, wodurch diese Wolle weniger schnell abgekühlt worden war, als die offen unter freiem Himmel stehende, deren Wärmestrahlen, ohne ersetzt zu werden, geradezu fortgegangen waren. Daher fällt der Thau sehr oft bei klaren Abenden in grösster Menge, seltener aber und nur in geringer Menge bei wolki-

gem Himmel, weil in diesem Falle die Wärmestrahlen des Erdbodens durch die Wärmestrahlen der über ihm befindlichen Wolkenschichten ersetzt werden. Metalle und wärmeleitende Körper bedecken sich nicht mit Thau, so lange sie von der Luft oder ihrer Unterlage die Wärme ersetzen, welche sie durch ihre Radiation verlieren.

Wenn die Luft am Tage so wenig Wasser enthält, dass es durch seine Tension bei der Temperatur der Nachtluft sich in derselben erhalten kann, so fällt kein Thau. Man kann sich davon überzeugen, wenn man die Tension des Wassers einige Stunden vor und eine Stunde nach Sonnenuntergange misst. Findet sich's z. B., dass der Wassergehalt der Tagluft der Tension von $+16^{\circ}$ entspricht, und die Temperatur verändert sich nach Untergang der Sonne auf $+15^{\circ}$, 12°, 10° u. s. w., so muss Thau fallen und so lange sich absetzen, als bis die Luft zum niedrigsten Wärmegrade, den sie annehmen kann, abgekühlt ist, d. h. bis zum Wiederaufgehen der Sonne. Hierbei zeigt das Hygroskop nahe am Erdboden das Maximum der Luftfeuchtigkeit an, fängt aber wieder an auf Trockenheit zu gehen, so wie der Thau in den Morgenstunden verschwindet und die Tension des Wassers durch die Wärme des Tages vermehrt wird. Man behauptet, dass ein grosser Theil des Thaues von den Ausdünstungen der Gewächse herrühre, welche von der Luft nun nicht aufgenommen werden könnten. Diess ist aber wenig glaublich, denn diese Ausdünstungen müssten dann in flüssiger Gestalt abgesondert werden, und der Thau würde sich in solchen Fällen, wo die Luft ihr Maximum von Feuchtigkeit aufgenommen hat, auch um Mittag einstellen. Man hat Thau auf Pflanzen unter Glasglocken gefunden, die man über Nacht im Freien gelassen hatte. Dieser Thau entsteht auf dieselbe Weise, wie in freier Luft, und kann eben so stark fallen, weil die wärmere Luft unter der Glasglocke mehr Feuchtigkeit enthält. Dass er nicht von den Ausdünstungen der Pflanzen herrühre, sieht man deutlich daraus, dass die Luft unter der Glocke allemal ihr Maximum von Feuchtigkeit erreicht haben muss, weil sie wenig gewechselt werden kann, und die Aussonderungen der Pflanzen sie in diesem Falle mit einem beständigen Thaue überziehen würden. — Bei uns bemerken wir den Thau nur zu Lande; unter den

Wendekreisen fällt er sowohl auf dem Lande, als auf der See.

Eine Art von Thau entsteht im Winter, wenn beim Wechsel der Winde ein wärmerer auf einen kälteren folgt. Der wärmere Wind enthält Wasser, welches sich an Mauern, Häusern, Bäumen u. s. w. niederschlägt, welche die Kälte der vorigen Tage noch an sich behalten haben. Sie erhalten sich dadurch immer feucht, bis sie die Temperatur der Luft angenommen haben, oder bis ein trockener Wind eintritt. In der Kälte erstarrt dieser Thau zu Reif. Wenn es nach einem kalten Winter im Frühjahre schnell warm wird, sieht man Mauern, steinerne Häuser und Kirchen sich auswendig mit Reif überziehen. Diess kommt daher, dass die Mauern langsamer, als die Luft, erwärmt werden, und noch so viel Kälte zurückhalten, dass das Wasser sich auf ihnen niederschlagen und zu Eis gefrieren kann. Dann sagt man im gemeinen Leben: die Kälte schlägt in die Gebäude.

Regenwasser. Schneewasser. Dasselbe ist zuweilen völlig rein, muss aber in weiten Gefässen und auf freiem Felde und zwar erst dann aufgefangen werden, wenn es schon eine Zeit lang fortgeregnet hat. Gewöhnlich ist das Regen- und das Schneewasser mit atmosphärischer Luft, ein wenig Salpetersäure und, wie behauptet wird, von einer äusserst geringen Menge von Chlorcalcium verunreinigt. Was inzwischen das letztere betrifft, so ist dessen Anwesenheit wenig wahrscheinlich; denn dieses Salz ist völlig feuerbeständig, und kommt, so viel wir jetzt wissen, nicht in Gasgestalt vor. Salpetersäure hingegen wird in sehr geringer Menge bei Verbrennungen gebildet, und muss sich sonach immer in der Atmosphäre vorfinden. Nach Liebig's Untersuchungen soll sie aber nur in dem Gewitterregen und nie in dem gewöhnlichen Regen befindlich sein. Frisch aufgethautes Schneewasser hat einen eigenen Geschmack, und man glaubte früher, dass es eine grössere Menge Sauerstoff enthalte; es führt aber nicht mehr Luft mit sich, als es während des Aufthauens aus der Atmosphäre hat an sich ziehen können.

Die meisten Unreinigkeiten, welche das Wasser bei sich führt, sind mechanisch beigemengt, und bestehen aus zusammengeschlämmtem Staube, der in der Luft umher fliegt

und vom Regen oder Schnee mit herabgespült wird. Daher setzt Regenwasser ein grauliches Pulver ab, und im geschmolzenen Schnee findet man den abgesetzten Staub ebenfalls, selbst wenn der Schnee von der Mitte grosser gefrorner Seen hergeholt wird. Daher hört man auch zuweilen von Schwefelregen, Blutregen u. dgl., das heisst von Regen, welche gelben, rothen, oder verschiedentlich gefärbten Samenstaub von Pflanzen mit sich führen, welche gerade in der Blüthe stehen. Wenn z. B. zur Blüthezeit des Wachholders und der Kiefer schnell ein Regen kommt, so findet man in waldigen Gegenden ein gelbes Pulver auf dem Wasser, welches völlig den Schwefelblumen gleicht, bei näherer Untersuchung aber sich als Samenstaub von diesen Nadelhölzern erweist, der in der Luft angehäuft war, und vom Regen herabgespült wurde.

Im Allgemeinen ist indessen das Schnee- und Regenwasser so rein, dass es zu den meisten chemischen Arbeiten gebraucht werden kann, auch mit dem destillirten Wasser einerlei specifisches Gewicht hat.

b) Vorkommen des tropfbarflüssigen Wassers auf dem Erdboden. Quellen. Der grösste Theil des atmosphärischen Wassers schlägt sich auf Höhen und Bergen nieder, theils weil die wärmere Luft der Thäler, der sumpfigen Ebenen und der Seen sich beim Aufsteigen an den Bergen abkühlt und daselbst ihr Wasser in Gestalt eines schwachen, aber fortwährenden Thaues absetzt, theils weil die Temperatur, wobei sich das Wassergas der Luft zu condensiren anfängt, nämlich der sogenannte Thaupunkt, sich nicht hoch in die Atmosphäre erstreckt, und die bis zu dieser Gegend reichenden Berge beständig das Wassergas condensiren und sich damit befeuchten; theils endlich weil die Wolken sich um hohe Punkte mehr zusammenziehen und Regen da absetzen, während das unten liegende flache Land gutes Wetter hat. Das auf Bergen gesammelte Wasser rinnt theils an ihrer Oberfläche herab und bildet Bäche, theils senkt es sich in die kleinen Klüfte derselben und zieht sich hier in die Tiefe. Am deutlichsten sieht man diesen ersten Ursprung der Quellen in den Bergwerken. Die Berge sind im Inneren nach allen Richtungen zerklüftet, und in geringer Tiefe unter Tage träufelt das Wasser aus diesen

kleinen Klüften an allen Punkten hervor; allenthalben hört man das Fallen der Tropfen, und diess vermehrt sich, je tiefer man kommt, so dass man in allen Gruben Pumpwerke zu erhalten genöthigt ist, um diese sogenannten Tagewasser heraus zu pumpen. Da diesem hineindringenden Wasser immer anderes nachfolgt, dessen Schwere es mitzutragen hat, so sucht es sich allenthalben durch die Klüfte Wege nach unten, bis es endlich auf eine Stelle kommt, wo es verhindert wird, tiefer niederzusinken, und wahrscheinlich sind die Klüfte der Berge so weit mit Wasser gefüllt, als dieses einzudringen vermag. Die Schwere der in den Klüften auf das untere Wasser drückenden Wassersäule presst dieses nach den Thälern und niederen Gegenden hin, durch Lager von Sand und Erde, wobei sich das Wasser eine oder mehrere Rinnen aushöhlt, aus welchen es auf gewissen Stellen hervorbricht und Quellen bildet. Nach der verschiedenen Gestaltung und Fortsetzung der Berge unter der Erdoberfläche können diese Quellen dem Berge, in welchem sie entspringen, entweder nahe liegen, oder entfernter von ihm hervorbrechen.

Man hat diese Ansicht von der Entstehung der Quellen deswegen verwerfen wollen, weil der eigentliche Erdboden selten etwas Wasser durch sich hindurchlässt. Man grub z. B. ein grosses Fass in den Erdboden ein, von dessen Boden aus man ein dünnes Röhrchen in einen tiefen Keller niederleitete, und fand niemals, selbst nicht nach dem stärksten Regen, dass etwas Wasser durch dieses Röhrchen durchgegangen wäre. Dagegen ist aber zu erinnern, dass es hauptsächlich die Berge sind, welche den Quellen den Ursprung geben, und dass der Erdboden, ob er gleich unter seiner Rinde überall feucht ist, dennoch sein Wasser stets zurückbehält, ungefähr so, wie ein Schwamm. In gegrabenen Brunnen hingegen sammelt sich das Wasser allmählig aus den benachbarten Erdschichten; sie füllen sich langsam, und der Wasserspiegel bleibt tief unter der Oberfläche des Bodens, je nachdem die Erdschichten mehr oder weniger reich an Wasser sind.

Die Quellwasser haben unter einerlei Klima auch fast immer einerlei Temperatur. In Schweden beträgt ihre Wärme im Sommer $+ 7^{\circ}$, und in strengen, schneearmen Wintern etwas

etwas darunter. Die Ursache dieser unveränderlichen Temperatur ist, dass die Erdrinde, wenn sie einmal bis zu einem, der wärmenden Kraft der Sonnenstrahlen in jedem Breitengrade entsprechenden Wärmegrade erwärmt ist, im Sommer zu keiner bedeutenden Tiefe weiter erwärmt, auch im Winter weiter nicht abgekühlt werden kann, sondern bis zu einem gewissen Abstande von der äusseren Rinde eine Art von Mitteltemperatur behält, die nachher nach dem Inneren der Erde zu sehr allmählig verändert wird. Diese Mitteltemperatur beträgt für Stockholm + 7°, für Paris + 12°,4, oder etwas weniger, und in wärmeren Ländern noch mehr. Die hervorbrechenden Quellwasser behalten diese Temperatur mit unbedeutenden Veränderungen bei, je nachdem sie eine längere oder kürzere Strecke durch die oberste, von der Wärme der Atmosphäre unmittelbar mehr abhängige Erdrinde durchlaufen.

Heisse Quellen erhalten ihre Wärme zuweilen von Vulcanen, oder, wenn sie nicht in der Nähe solcher liegen, wahrscheinlich von uralten vulcanischen Massen, die noch nicht erkaltet und deren oberste Lagen durch spätere Erdrevolutionen, mit Zurücklassung von Basalt-, Bimstein- und Lava-Massen, zerstört worden sind. Es giebt zweierlei Arten warmer Quellen. Die eine, welche eine vulcanische Erscheinung zu sein scheint und bisweilen noch Jahrtausende nach Verlöschen der Vulcane fortfährt, ist reich an Kohlensäuregas und an Kochsalz und Salzen von Natron mit Schwefelsäure und Kohlensäure, und enthält bisweilen auch Schwefelwasserstoffgas. Diese Quellen behalten nicht selten diesen Gehalt an aufgelösten Materien, nachdem schon ihre Temperatur bis zur mittleren Temperatur der Erde herabgesunken ist. Die andere Art enthält Chlorcalcium und Chlormagnesium, kein kohlensaures Natron und meist immer etwas Schwefelwasserstoffgas. Sie finden sich an Stellen, wo man oft keine Ueberreste ehemaliger vulcanischer Thätigkeit entdecken kann, und man glaubt, ihre Wärme könne daher rühren, dass sie aus so grosser Tiefe kommen, dass sie von der inneren Erdtemperatur erwärmt werden konnten, nach der Voraussetzung nämlich, dass die Temperatur der Erde mit der Tiefe zunehme. Diese Quellen kommen immer in Urgebirgs-Gegenden vor; aber nicht in Schweden, wahrscheinlich, weil der Abstand von der Erd-

oberfläche bis zu dieser höheren Temperatur in dem Innern zu gross ist.

Das Karlsbader und Achener Wasser hat eine Temperatur von + 70° bis 90°, und das Wasser des Geysers auf Island, der in gewissen Zwischenzeiten eine Wassersäule von 19 Fuss Durchmesser mit unglaublicher Gewalt 100 Fuss hoch in die Luft treibt, ist kochend heiss. — Uebrigens zeigen die Quellen, theils in Hinsicht ihrer Temperatur, theils in ihrer Art zu fliessen, manche bewundernswerthe Sonderbarkeiten, die ich hier übergehen muss, theils weil sie in das Gebiet der Physik gehören, theils mit unseren gegenwärtigen chemischen Kenntnissen nicht erklärt werden können.

Auf ihrem Wege durch die Spalten der Berge und durch die innere Erdmasse lösen die Quellwasser eine Menge Stoffe auf, womit sie bei ihrem Hervorbrechen über Tage verunreinigt sind. Diese Stoffe sind Kieselerde, verschiedene Salze und Säuren, auch Extraktivstoff, den sie beim Durchdringen durch die oberste Erdrinde aus der Dammerde aufnehmen. Auf welche Weise das Wasser damit imprägnirt werde, ist bis jetzt noch nicht ausgemittelt; denn manche Quellen enthalten gewisse Stoffe so reichlich, dass die Umgebungen des Laufes der Quellen sie unmöglich auch nur auf ein paar Monate lang mit einem solchen Vorrathe versehen könnten. So fliessen z. B. mit dem Karlsbader Wasser jährlich 746,884 Pfund kohlensaures Natron und 1,132,923 Pfund schwefelsaures Natron hervor, ohne die übrigen beigemengten Stoffe zu rechnen. — Wahrscheinlich kommen diese Wasser in Bergen herab, deren innere Masse durch das Wasser allmählig zerlegt und aufgelöst wird, wo das Wasser sonach einen chemischen Prozess erregt, der es mit jenen Stoffen, zuweilen in solcher Menge, versieht, dass die Kunst es kaum nachzuahmen vermag. Daher muss der quantitative Gehalt solcher Wasser an fremdartigen Stoffen, nach Verschiedenheit der Umstände, verschieden sein, und daher müssen sogar dergleichen Quellen nach längerer Zeit, wiewohl vielleicht erst nach mehreren Jahrhunderten, ihren Gehalt bedeutend verändern, je nachdem die löslichen Stoffe entweder fortgeführt werden, oder in grösserer oder geringerer Menge noch zum Auflösen vorhanden sind. Welche die in

Quellwassern vorhandenen Stoffe sind, und wie man sie darin entdecken und daraus abscheiden kann, werde ich in der Folge, bei der Lehre von der chemischen Analyse, kurz auseinandersetzen.

Alle aus der Erde hervorkommenden Wasser enthalten in grösserer oder geringerer Menge eine flüchtige Säure, die Kohlensäure, und ausserdem verschiedene, in einem Ueberschusse dieser Säure aufgelöste Erdarten, insbesondere Kalk- und Talkerde, bisweilen auch oxydirtes Eisen und oxydirtes Mangan. Lässt man Quellwasser einige Zeit offen an der Luft stehen, so verflüchtigt sich der Ueberschuss jener Säure allmählig und die Erd- und Metallsalze schlagen sich darin nieder. Dasselbe geschieht, wenn man das Wasser kocht. Aus dergleichen Erdsalzen besteht die Kruste, welche sich in Theekesseln und ähnlichen Gefässen absetzt, in welchen Quellwasser gekocht wird; und wenn sich die Erden in den Quellen selbst oder in ihrem Ablaufe auf Steinen oder anderen Dingen, die im Wasser liegen, niederschlagen, so bilden sie um dieselben eigene steinartige Krusten (Incrustationen), die man auch Sinter oder Tuffe nennt. In Schweden findet man indessen keine solche reichhaltige Quellen; in wärmeren Ländern aber, und besonders in der Nähe von Vulcanen, findet man sie zuweilen häufig. Wenn man eine Münze oder irgend eine Form in eine solche Quelle legt, so bildet sich nach einiger Zeit eine Steinkruste um sie herum, die sich leicht abnehmen lässt und inwendig den Abdruck des Körpers enthält, auf welchen sie sich angesetzt hatte.

Die Quellen bilden Bäche, und ihr Wasser verliert beim Fortrinnen seine Kohlensäure, so dass man in Bächen und in den aus ihnen entstehenden Flüssen und Seen nicht die mindeste Spur von den sauren kohlensauren Salzen findet, welche das Quellwasser enthält. Die übrigen Salze bleiben wohl im Wasser zurück; allein da ihre Menge, gegen die der kohlensauren Salze, wenigstens in Schweden, so äusserst gering ist, so ist auch das Flusswasser reiner als Quellwasser. Das Flusswasser löst weisse und grüne Seife fast ohne Trübung auf; das Quellwasser hingegen zerlegt sie durch ihre kohlensauren Erdsalze, schlägt die fetten Bestand-

theile mit den Erdarten nieder, und pflegt im gewöhnlichen Leben hartes Wasser genannt zu werden *).

Die Flüsse sammeln sich in Seen, deren Wasser durch Pflanzen und Thiere verunreinigt wird, die darin leben und sterben. Dessen ungeachtet wird das Seewasser dadurch nur um ein Weniges unreiner, als das Flusswasser.

Die Seen bilden grosse Ströme, welche das Wasser derselben in's Meer führen. Diese grosse Wassermasse, welche den grössten Theil der Erdoberfläche einnimmt, und alle die Wasser aufnimmt, welche vom festen Lande herbeifliessen, enthält alle Salze der letztern, lässt aber ihr Wasser durch Verdunstung wieder fahren. Dadurch entsteht ein beständiger Kreislauf des Wassers, welches vom Spiegel des Meeres aus verdunstet und in Gasgestalt emporsteigt, dann über dem festen Lande, vorzüglich um dessen Höhen und Berge herum, verdichtet wird und als Regen herabfällt, nachher, auf die beschriebene Weise, Quellen, Seen und Ströme bildet und durch diese wieder in das Meer zurückkehrt. Durch diesen Kreislauf werden die letzteren beinahe unveränderlich und die lebende Natur unaufhörlich mit süssem Wasser versorgt **).

Das Meerwasser hat einen salzigen, etwas bitteren Geschmack und um die Küsten herum einen üblen Geruch. Es enthält eine Menge Salze aufgelöst, welche der Quantität

---

*) In mehreren nördlichen Provinzen Schwedens ist das Flusswasser fast so rein, wie das Regenwasser. Gahn fand, dass die Reagentien, welche sonst die meisten natürlichen Wasser trüben, auf das Wasser im Fahlun-Flusse gar nicht wirkten. Kocht man dieses Wasser ein, so hinterlässt es eine dünne gelbliche Haut, die meist aus Extraktivstoff besteht, in welchem aber doch die Reagentien eine Spur von Kochsalz andeuten. Von schwefelsauren Salzen findet sich keine Spur darin.

**) Es ist die Frage gewesen, ob bei der Verdunstung des Wassers vom Meere nicht auch etwas Kochsalz mit verdunste, da in der Nachbarschaft des Meeres in der That Kochsalz in der Luft enthalten ist und man dasselbe auch dort im Regenwasser findet. Allein dieses Salz ist nicht in die Luft abgedunstet; sondern gelangt auf die Weise hinein, dass bei dem heftigen Schäumen der Wellen unendlich viele Tröpfchen als feiner Wasserstaub emporgeworfen werden, welche, vom Winde weiter geführt, verdunsten und ihren Salzgehalt in so kleinen Partikeln zurücklassen, dass sie lange in der Luft schwebend bleiben können, ehe sie sich daraus absetzen.

nach $3\frac{3}{5}$ bis 4 Procent vom Gewichte des Wassers betragen, und wovon das Kochsalz den grössten Theil ausmacht, wiewohl es niemals über $2\frac{2}{3}$ Procent vom Gewicht des Wassers beträgt. Die übrigen Salze bestehen aus Chlorcalcium, Chlormagnesium und schwefelsaurem Natron.

Nach Marcet's Analyse enthält das Meerwasser auf 1000 Theile:

26,6 Chlornatrium oder Kochsalz,
4,66 schwefelsaures Natron,
1,232 Chlorcalcium,
5,154 Chlormagnesium,

alle Bestandtheile im wasserfreien Zustande berechnet. Wollaston hat gefunden, dass das Meerwasser ausserdem auch Chlorkalium und schwefelsaures Kali, jedoch nicht über $\frac{1}{2000}$ vom Gewichte des Wassers, enthalte, und Marcet hat gezeigt, dass keine Spur von salpetersauren Salzen darin enthalten sei. Dagegen setzt es beim Abdampfen eine nicht unbedeutende Menge kohlensauren Kalkes ab. Dieser im Meerwasser aufgelöste kohlensaure Kalk scheint das Material zu sein, wovon die Schalthiere im Meere die Masse zur Bildung ihrer Schalen nehmen. Neben diesen Bestandtheilen enthält das Meerwasser kleine Quantitäten von Brom und Jod, verbunden mit Natrium und Magnesium.

Man glaubt, der Salzgehalt rühre von Steinsalzlagern her, welche das Meer bespüle und auflöse, und werde Jahr aus Jahr ein durch die Salze vermehrt, welche die Ströme ihm zuführen. Zwar ist der Salzgehalt des Meeres an manchen Stellen sehr verschieden, nach dem ungleichen Süsswassergehalte der hineinfallenden Ströme; die Winde aber und die dadurch verursachten Meerströme mengen das Wasser so untereinander, dass die Unterschiede nicht sehr bedeutend sind. In Meerbusen, welche eine enge Mündung haben, z. B. in der Ostsee und im schwarzen Meere, ist der Salzgehalt geringer als im grossen Weltmeere; im Mittelmeere ist er hingegen etwas grösser. Nach den Polen zu ist das Wasser weniger salzig, als nach den wärmeren Ländern hin, ungeachtet, wegen des beständigen Durchmengens des Wassers, der Unterschied weniger bedeutend ist. Auch beim Gefrieren des Meeres erstarrt nur das reine Wasser, das aufgethaute Eis enthält wenig Salz und giebt ein süsses, trinkba-

res Wasser. Zunächst unter dem Eise, wo das Wasser dem Gefrierpunkte am nächsten ist, ist es nur wenig salzig, nimmt aber tiefer hinab nach und nach am Salzgehalte zu, so dass es in 3 bis 4 Fuss Tiefe so salzhaltig, wie überall, ist. — Nach den zwischen 60° nördlicher und 40° südlicher Breite angestellten Wägungen, wechselt die specifische Schwere des Meerwassers, bei + 17°, zwischen 1,0285 und 1,0269.

Man hat das Meerwasser auf mancherlei Weise zu reinigen und trinkbar zu machen gesucht; allein nur zwei Arten sind geglückt, und auch diese sind mit so viel Schwierigkeiten verknüpft, dass sie bei Seereisen wenig brauchbar sind. Die eine ist die Destillation, die andere das Durchseihen des Wassers durch Sand. Wenn man in einem Filtrirapparat, welcher die Gestalt eines umgekehrten Hebers hat, Wasser durch eine 15 Fuss hohe Säule von trockenem Sande laufen lässt, so wird das Wasser, welches zuerst herauskommt, süss und trinkbar; allein nach einer Weile fängt das durchgehende Wasser schon an, salzig zu werden, und wird es nach und nach immer mehr, bis es zuletzt salziger ist, als vorher, weil das Salz, welches zuerst im Sande zurückblieb, allmählig wieder mit herausgespült wird. Der Sand muss dann entweder gewechselt, oder mit reinem Wasser ausgewaschen werden, welches auf der See unmöglich ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist, dass die Sandkörner, gleich den Haarröhrchen, das Wasser in ihren Zwischenräumen in die Höhe ziehen. Da diess im ersten Anfange des Verfahrens mehr von Attraction abhängt, als von dem Drucke des nachfolgenden Wassers, so wird das Salz zum Theil von seinem Wasser getrennt, und dieses dringt reiner in die Zwischenräume des Sandes ein und füllt sie aus. Wenn man nun, nachdem die Sandmasse völlig angefeuchtet ist, mehr Meerwasser daraufgiesst, so wird durch dessen Schwere zuerst das reine Wasser herausgetrieben, dann aber, wenn die Zwischenräume des Sandes gewaltsam mit Meerwasser angefüllt werden, kommt ein immer salzigeres Wasser zum Vorschein. Man erhält sonach bei diesem Durchseihen nur so viel reines Wasser, als die Zwischenräume eines gewissen, durch die Höhe der Sandsäule und der Salzigkeit des Meerwassers bestimmten Stückes jener Säule enthalten konnten. Man hat sich kürzlich auf der, von der französischen Regie-

rung unter Capitain Freycinet ausgerüsteten Entdeckungs-Expedition mit Erfolg der Destillation von Meerwasser zur Gewinnung trinkbaren Wassers zu bedienen versucht, indem der Destillationsapparat so eingerichtet war, dass das Wasser mit dem Ueberschusse der Wärme bei der Zubereitung der Speisen destillirt wurde.

Zum Waschen kann das Meerwasser so weit gereinigt werden, dass es die Seife nicht zerlegt, wenn man es nämlich vorher mit Pottasche mengt, wodurch die Erdsalze gefällt werden.

Destillirtes Wasser. Will man ein vollkommen reines Wasser haben, so muss es destillirt werden. Bei der Destillation bleiben die Salze im Destillationsgefässe zurück, und das reine Wasser, welches in Gasgestalt übergeht, sammelt sich im Kühlapparate in flüssiger Gestalt. Sie geschieht in ähnlichen Gefässen, wie beim Branntweinbrennen. Man darf nicht mehr als $\frac{2}{3}$ des Wassers abdestilliren, weil es sonst vom Rückstande leicht brenzlich wird. In Apotheken pflegt man das Wasser in denselben Gefässen, die man zur Destillation von Alkohol und Weingeist gebraucht, zu destilliren; diess führt aber einen doppelten Nachtheil mit sich. Das, was vom Alkohol in der Kühlröhre zurückbleibt, säuert sich beim Zutritt der Luft, und bildet essigsaures Kupfer, welches sich während der Destillation auflöst und das Wasser kupferhaltig macht. Daher wird ein solches destillirtes Wasser sehr oft blau, wenn es nach einer gelinden Abdunstung mit Ammoniak vermischt wird; auch bekommt es durch Schwefelwasserstoffgas eine bräunliche Farbe. Diess kann zuweilen von einer, durch andere reagirende Mittel nicht zu entdeckenden geringen Menge Kupfer herrühren. Ausser diesem Kupfergehalte kann aber das Wasser auch noch unzerstörten Weingeist enthalten, der sich dann allmählig zerlegt, und wovon nach einigen Wochen das Wasser trübe wird und einen schleimigen Bodensatz absetzt. Zu ganz genauen chemischen Versuchen muss das Wasser in Metallgefässen destillirt und in einer zinnernen Kühlröhre verdichtet werden. Die Kühlgeräthschaft muss entweder von reinem Zinn oder von stark verzinntem Kupfer sein. Sie darf keine Löthung von Zinn und Blei haben, weil sonst das Wasser immer zinn- und bleihaltig wird. Glasgefässe eignen sich hierzu weniger gut,

weil das Glas in dem Retortenhalse, wo sich die Dämpfe condensiren, gewöhnlich angegriffen wird und man ein unreines Wasser bekommt. Wenn man zur Destillation Brunnenwasser anwenden muss, welches fast immer Chlormagnesium und zugleich freie Kohlensäure aufgelöst enthält, so muss man vor der Destillation ein wenig Kalkhydrat zusetzen, weil man sonst ein sowohl kohlensäure- als salzsäurehaltiges Destillat bekommt. Die Versäumniss dieser Vorsicht war Ursache, dass viele Chemiker geglaubt haben, man könne durch Destillation kein von letzterer Säure vollkommen freies Wasser erhalten. Bei vieler Vorsicht kann man auf diese Weise ein Wasser erhalten, welches vollkommen rein und ohne allen Geschmack und Geruch ist; allein die geringste Unvorsichtigkeit beim Feuern giebt ihm einen eigenen, ein wenig brenzlichen Geschmack, dem von frisch aufgethautem Schneewasser nicht unähnlich.

Wasserstoffsuperoxyd.

Der Wasserstoff kann noch einmal so viel Sauerstoff, als womit er im Wasser verbunden ist, aufnehmen, und bildet damit ein Superoxyd, welches 1818 von Thénard entdeckt worden ist, und dessen merkwürdige Eigenschaften viel Aufklärung über verschiedene wichtige Gegenstände der chemischen Theorie zu versprechen scheinen. Man erhält dasselbe, nach Thénard's Vorschrift, auf folgende Weise:

Bariumsuperoxyd*), welches von allen fremdartigen Beimengungen so rein wie möglich sein muss, wird in einem Mörser mit Wasser übergossen, und damit zusammengerieben; es verbindet sich dabei mit dem Wasser und zerfällt zu einem weissen Pulver. Man bringt dasselbe hierauf in kleinen Portionen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure, worin es sich auflöst, ohne dass irgend etwas Gasförmiges dabei entwickelt wird. Sobald die Säure damit gesättigt ist, setzt man verdünnte Schwefelsäure in kleinen Mengen so lange zu, bis die Baryterde wieder ausgeschieden ist, worauf die dann in

*) Dieses Bariumsuperoxyd wird so bereitet, dass man reine salpetersaure Baryterde in einer Retorte von echtem Porzellane brennt, dann die Erde herausnimmt und von Neuem in einer Porzellanröhre erhitzt, durch welche wasser- und kohlensäurefreies Sauerstoffgas geleitet wird.

Freiheit gesetzte Säure wieder mit Superoxyd gesättiget und die Baryterde abermals durch verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Man filtrirt nunmehr die Flüssigkeit durch Papier und wäscht das auf dem Filtrum Zurückbleibende mit ein wenig kaltem Wasser aus. Das, was hierbei noch auf dem Filtrum bleibt, wird vom Papier abgenommen, mit mehr Wasser versetzt und wieder abfiltrirt, und die dabei durchgegangene Flüssigkeit beim ferneren Verlaufe der Arbeit als Waschwasser gebraucht.

Die zuerst abfiltrirte saure Flüssigkeit wird hierauf von Neuem mit Bariumsuperoxyd bis zur Sättigung der Säure gemischt, hierauf die Baryterde wieder mit Schwefelsäure gefällt, und auf diese Weise die Arbeit, durch abwechselndes Sättigen, Niederschlagen und Filtriren, 3 bis 6 und mehrere Male wiederholt, so lange, bis die Flüssigkeit ihr 50-faches Volumen Sauerstoff aufgenommen hat. Setzt man sie noch länger fort, so verliert man mehr dabei, als man gewinnt, weil das Sauerstoffgas mit Aufbrausen zu entweichen anfängt*).

Die nunmehr erhaltene Flüssigkeit wird abermals mit Bariumsuperoxyd gesättigt, sodann der vollständigen Sättigung wegen noch mit Barytwasser vermischt und hierauf in Schnee oder Eis gestellt. Dabei schlägt sich etwas Kieselerde, welche durch die Säure aus dem Bariumsuperoxyd aufgelöst worden ist, so wie eine geringe Menge Eisen- und Manganoxyd nieder. Man filtrirt nunmehr die Flüssigkeit durch Leinwand, und drückt das, was im Seihtuche zurückgeblieben ist, aus. Diess muss mit der grössten Schnelligkeit geschehen, weil sonst das Sauerstoffgas durch die Berührung mit den niedergeschlagenen Oxyden ausgeschieden zu werden, und mit schwachem Aufbrausen zu entweichen anfängt. Während dessen muss die Flüssigkeit eiskalt er-

*) Man kann die Menge des Sauerstoffgases in der Auflösung ausmitteln, wenn man ein kleines Maass davon über Quecksilber in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre füllt, und dann ein wenig Braunstein hineinbringt, wo sodann das Sauerstoffgas sich mit Brausen entwickelt, und der Raum, den es einnimmt, mit dem Maasse der vorher eingelassenen Flüssigkeit verglichen werden kann. Thénard schreibt jedoch vor, dass letztere vorher verdünnt werden soll.

halten und, wenn sich nach den Filtriren noch ein neuer Antheil von Oxyd aus derselben ausscheidet, sogleich wieder durchgeseihet werden. Am besten ist es, sich dazu mehrerer Filtra auf einmal zu bedienen, um das Filtriren desto schneller zu beendigen, dann aber die Filtra mit den Rückständen zusammen in ein leinenes Tuch zu legen, und das darin zurückgebliebene Liquidum auszupressen. War viel Manganoxyd darin anwesend, so erhitzt sich dasselbe dabei dergestalt, dass man es beim Auspressen kaum in den Händen halten kann. Diese schädliche Wirkung des Manganoxyds kann man indessen, nach einer späteren Angabe von Thénard, aufheben, wenn man es in phosphorsaures Manganoxyd verwandelt, dadurch, dass man der zuletzt mit Schwefelsäure ausgefällten Flüssigkeit etwas Phosphorsäure zusetzt, (2 bis 3 Th. concentrirte Säure auf 100 Th. verbrauchtes Superoxyd), und die Flüssigkeit dann wieder mit Bariumsuperoxyd übersättigt, wodurch phosphorsaures Manganoxyd niedergeschlagen wird.

Die Baryterde wird darauf mittelst verdünnter Schwefelsäure aus der Flüssigkeit niedergeschlagen, diese aber dabei stets mit Eis umgeben erhalten. Hierauf wird derselben schwefelsaures Silberoxyd zugesetzt, das aber weder metallisches Silber, noch freies Silberoxyd enthalten darf; hier verbindet sich das Chlor der Chlorwasserstoffsäure mit dem Silber des Silberoxyds und die Schwefelsäure wird in der Flüssigkeit frei. Sobald alle Chlorwasserstoffsäure abgeschieden ist, klärt sich die Flüssigkeit, die vorher trübe war, und wird nun schnell abgegossen. Sollte aber etwas schwefelsaures Silberoxyd im Ueberschusse zugesetzt sein, so muss das Silberoxyd wieder sorgfältig mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen werden.

Die Flüssigkeit wird nun wieder filtrirt, und sobald sie völlig klar ist, und weder Silber noch Chlorwasserstoffsäure mehr enthält, in einem eiskalten Mörser mit Baryterdehydrat zusammengerieben, welches in kleinen Mengen so lange zugesetzt wird, bis die Schwefelsäure beinahe gesättigt ist. Sobald die Flüssigkeit auf Lackmuspapier nur noch unbedeutend sauer reagirt, wird sie abermals filtrirt und der Niederschlag ausgepresst, dann aber vollkommen mit Barytwasser gesättigt, um alle Spuren von Manganoxyd völlig daraus zu

entfernen, hierauf aber unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln nochmals filtrirt.

Die Flüssigkeit, welche nun aus Wasserstoffsuperoxyd und etwas Baryterde besteht, die zusammen im Wasser aufgelöst sind, wird durch die anwesende Erde leicht zersetzt, hält sich aber besser, wenn sie einen kleinen Ueberschuss von Säure enthält, daher man die Erde wieder daraus niederschlagen und einen äusserst geringen Ueberschuss an Schwefelsäure zusetzen muss. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedunstet, wobei man ganz nach Leslie's Methode der Eisbildung verfährt. Das Wasser ist flüchtiger, als das Superoxyd, welches durch die Verdunstung zunehmend concentrirt wird. Dabei muss die Schwefelsäure unter dem Recipienten von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden, weil sonst ihre Oberfläche mit Wasser gesättigt wird und kein Wassergas mehr verschluckt. Wenn nach einer gewissen Dauer der Verdunstung ein Brausen in der Flüssigkeit entsteht, muss dieselbe sogleich herausgenommen und, wenn sie sich warm anfühlt, im Eise abgekühlt werden. Man findet dann gewöhnlich einige Flocken eines fremden Stoffes darin, von welchen das Gas aufsteigt, und wodurch die Flüssigkeit sich gewöhnlich erwärmt und gänzlich zerlegt werden würde, wenn man diese Flocken nicht daraus entfernte. Man zieht daher das klare Liquidum von diesen ab, die oft nicht einmal wägbar sind, und bringt es von Neuem in den luftleeren Raum, um die Abdunstung fortzusetzen. Gegen das Ende steigen dicke Blasen auf, die schwer zerplatzen, und man sollte glauben, dass viel Sauerstoffgas dabei entwiche; allein es zeigt sich, dass dessen ungeachtet das Quecksilber in der Probe binnen 24 Stunden kaum merklich steigt. Zuletzt bleibt wasserfreies, oder doch beinahe wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd zurück.

Pelouze hat diese Darstellungsweise des Wasserstoffsuperoxyds neuerlich bedeutend abgekürzt. Er wendet nämlich zur Zersetzung des Bariumsuperoxyds verdünnte Fluorwasserstoffsäure (oder auch Kieselfluorwasserstoffsäure) statt Chlorwasserstoffsäure an, wodurch sich die Baryterde mit der Säure sogleich als unauflösliches Fluorbarium abscheidet und bloss Wasserstoffsuperoxyd im Wasser gelöst bleibt. Nachdem man, unter steter Abkühlung der Flüssigkeit, eine

hinreichende Menge Säure mit Bariumsuperoxyd gesättigt hat, filtrirt man das entstandene, noch verdünnte Wasserstoffsuperoxyd vom Fluorbarium ab, und concentrirt es unter der Luftpumpe.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist eine syrupdicke, farblose Flüssigkeit. Es ist schwerer als Wasser; sein spec. Gewicht ist 1,452. Es gefriert noch nicht bei — 30°. Es besitzt einen eigenthümlichen, widrigen Geschmack, nicht unähnlich dem der Bleichflüssigkeit. Auf der Haut erzeugt es nach wenigen Augenblicken einen weissen Fleck, und erregt eine stechende Empfindung, die aber beide nach einigen Stunden wieder gänzlich verschwinden. Es bleicht und zerstört alle Pflanzenfarben. Im Allgemeinen ist seine Wirkung so heftig, dass sie nicht gut beobachtet werden kann, wenn man es nicht mit einigen Maasstheilen Wassers verdünnt.

Wirft man gepulvertes Mangansuperoxyd in das Wasserstoffsuperoxyd, oder kocht man es, so entwickelt es sein 475faches Volumen Sauerstoffgas, das Volumen beider bei + 14° Temperatur und 76 Centimeter Barometerhöhe gemessen. Es besteht aus einem Atom oder Volumen Sauerstoff und einem Volumen Wasserstoff. Sein Atom, das man mit Ḣ bezeichnen kann, wiegt 106,240. In 100 Theilen besteht es aus 5,87 Th. Wasserstoff und 94,13 Th. Sauerstoff.

Die ausgezeichnetste seiner Eigenschaften ist, dass es bei Berührung mit verschiedenen festen, besonders pulverförmigen Körpern, vorzüglich aber mit den Metallen: Gold, Silber, Platin, Palladium und Quecksilber oder deren Oxyden, oder auch, wie wir eben schon sahen, bei der Berührung mit Superoxyden anderer Metalle, mit vieler Heftigkeit in Sauerstoffgas und Wasser zerlegt wird. Ist die Flüssigkeit verdünnt, so entsteht durch das Entweichen des Sauerstoffgases ein starkes Aufbrausen, und das Gemisch wird warm, oft so, dass man es nicht mehr in der Hand halten kann. War das Wasserstoffsuperoxyd concentrirt, und lässt man einen Tropfen davon auf einen jener Körper in Pulvergestalt fallen, so geschieht die Zersetzung mit einer Explosion, und man sieht im Dunkeln einen schwachen Feuerschein. Bedient man sich hierzu, anstatt der fein zertheilten edlen Metalle selbst, ihrer Oxyde, so ist die Explosion noch weit stärker; das Metall wird reducirt und sein Sauerstoff entweicht zu-

gleich mit dem Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds. Diess geschieht selbst dann, wenn das letztere mit Wasser verdünnt ist, und folglich durch die Zerlegung keine so hohe Temperatur hervorgebracht wird, dass man annehmen könnte, das Metalloxyd sei dadurch zu Metall reducirt worden.

War das Superoxyd sehr mit Wasser verdünnt, so werden die Oxyde so zerlegt, dass ein Theil des Sauerstoffs entweicht und eine niedrigere Oxydationsstufe zurückbleibt. Thénard hat solche niedrigere Oxydationsstufen von Gold und Silber erhalten, die bisher unbekannt gewesen zu sein scheinen.

Leicht oxydirbare Metalle, deren Oxyde Säuren bilden, veranlassen ebenfalls eine Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds; allein der Sauerstoff des letztern geht dann nicht fort, sondern verbindet sich mit dem Metalle, welches er zur Säure oxydirt. Diess ist der Fall mit Selen, Arsenik, Wolfram und Molybdän. Die zwei erstern oxydiren sich unter Erscheinung von Feuer, wenn das Superoxyd nicht zu sehr verdünnt ist. — Dagegen wird das Superoxyd von solchen Metallen oder deren Oxyden nicht verändert, deren Oxyde Salzbasen bilden.

Einige thierische Stoffe wirken auf dieselbe Weise auf das Superoxyd, wie die edlen Metalle, z. B. der Faserstoff des Blutes, welcher das Sauerstoffgas daraus austreibt, während das Eiweiss das Superoxyd unverändert lässt.

Ein geringer Gehalt von Säure schützt das Wasserstoffsuperoxyd, wie ich schon oben erwähnte, vor der Zerlegung; wogegen Auflösungen der Alkalien dieselbe auf eine so ganz ausgezeichnete Weise beschleunigen, dass das Superoxyd selbst durch die blosse Berührung mit Glas, und ohne einen andern Zusatz, die Flaschen zersprengt, worin es eingeschlossen ist. Dagegen kann man es mit Säure gemischt aufbewahren, wenn man es in einer niedrigen Temperatur hält, und gewisse Säuren, zu welchen die Fluorwasserstoff- und Phosphorsäure gehören, haben die Eigenschaft, dasselbe in verdünntem Zustande, und sogar wenn es bis zum Kochen erhitzt wird, zu bewahren.

Diess sind die Hauptsachen, welche wir durch Thénard's sehr interessante Versuche über diesen Körper bis jetzt kennen. Thénard glaubte anfänglich, dass die Säuren,

womit das Bariumsuperoxyd zerlegt wird, überoxydirt würden, und bemühte sich, diese überoxydirten Säuren kennen zu lernen. Allein da er niemals eine Vermehrung des Sauerstoffs der angewandten Säuren in irgend einem Verhältnisse auffinden, auch eben so wenig einen Unterschied zwischen den Salzen dieser vermeintlich überoxydirten Säuren und den Salzen der gewöhnlichen Säuren entdecken konnte, so fing er endlich an, zu untersuchen, ob nicht der Sauerstoff vom Wasser aufgenommen werde, und es gelang ihm endlich, nach einer Reihe von mühsamen und kostbaren Versuchen, das Wasserstoffsuperoxyd für sich darzustellen und dessen Natur zu bestimmen.

Ich habe bis hierher bloss Thatsachen angeführt, ohne eine Erklärung oder Meinung darüber beizufügen, und werde nunmehr versuchen, diese Thatsachen, so weit es bis jetzt möglich ist, unter eine allgemeine Ansicht zusammen zu stellen.

Das Superoxyd des Bariums ist eins von den wenigen Superoxyden, welches sich mit Wasser verbinden lässt; und zwar nimmt dasselbe eine solche Menge davon auf, dass der Sauerstoff des Wassers dem überschüssigen Sauerstoff des Superoxyds gleich ist. Die starke Verwandtschaft der Baryterde zu den Säuren macht, dass jene in Berührung mit diesen sich sowohl vom Wasser, als auch von ihrem überschüssigen Sauerstoffe losreisst, welche beide in dem Augenblicke, wo diese Trennung geschieht, schon verbunden sind, in dieser Verbindung bleiben und das Superoxyd des Wasserstoffs bilden. Eben dasselbe würde auch natürlicherweise bei jedem andern Superoxyde eintreten, welches Wasser enthält; allein bei wasserfreien Superoxyden tritt diese Erscheinung nicht ein, sondern bei deren Zerlegung durch Säuren entweicht entweder der Sauerstoff in Gasgestalt, oder verbindet sich mit den Bestandtheilen der Säure, wenn diese Verwandtschaft zu ihm haben. — Die Behandlung des Bariumsuperoxyds mit Schwefelsäure würde das Verfahren bedeutend abkürzen; allein Thénard fand, dass in diesem Falle der Sauerstoff grösstentheils in Gasgestalt entweicht, und daher rührt der weite Umweg, den man bei Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds einschlagen muss. Die Chlorwasserstoffsäure durch Silberoxyd auszuscheiden, geht eben so we-

nig an, weil das Wasserstoffsuperoxyd vom Silberoxyd zerlegt wird.

Die Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds, in Berührung mit edlen Metallen oder deren Oxyden, unter Wärmeentwickelung, in Wasser und Sauerstoff zerlegt zu werden, und zugleich diese Oxyde zu Metall zu reduciren, ist eine Erscheinung, welche wir bis jetzt noch nicht erklären können. Wir sehen hier keine chemische Verwandtschaft wirken, vielmehr umgekehrt eine schon bestehende chemische Verbindung aufgehoben, und dabei die Temperatur mitunter bis zum Ausbruche von Feuer sich erhöhen. Thénard hat die Vermuthung geäussert, dass diese Wirkung elektrisch sein könne. Diese Muthmassung wird zwar durch unsere bisherigen Kenntnisse von der Elektricität nicht gerechtfertigt, gleichwohl aber dadurch bekräftigt, dass alle diejenigen Körper, welche bei Berührung des Wasserstoffsuperoxyds dieses letztere zerlegen, sich in der elektrischen Reihe gegen das Wasser elektronegativ verhalten; dagegen bleibt das Superoxyd in Berührung mit solchen Körpern unverändert, welche gegen das Wasser elektropositiv oder indifferent sind. — Wenn man der Flüssigkeit, welche das Wasserstoffsuperoxyd enthält, eine lösliche Säure beimengt, so tritt die Flüssigkeit dadurch zur Klasse der elektronegativen Körper über und geräth in eine elektrische Indifferenz, oder nimmt wenigstens einen bedeutend geringeren elektrischen Gegensatz gegen feste elektronegative Körper an, und das Wasserstoffsuperoxyd erhält sich dabei unzerlegt. Vermischt man aber die Flüssigkeit mit einem darin löslichen alkalischen Stoffe, so geht sie dadurch zur Klasse der elektropositiven Körper über; der elektrische Gegensatz zwischen ihr und den mit ihr in Berührung stehenden, mehr oder weniger elektronegativen Körpern wird verstärkt, und das Superoxyd nunmehr mit Heftigkeit zerlegt, und zwar selbst durch solche Körper, die so wenig ausgezeichnet elektronegativ sind, dass sie in ihrem reinen Zustande wenig darauf wirken.

Wiewohl wir hiernach nicht wohl einsehen können, warum und auf welche Weise dieser elektrische Gegensatz zwischen dem liquiden Superoxyde und den mit demselben in Berührung kommenden festen Körpern eine Zerlegung desselben hervorzubringen vermöge, so können wir doch durch

diese Ansicht jene Erscheinung auf ein allgemeines Verhalten zurückführen, welches uns möglich macht, *a priori* zu bestimmen, welche Körper eine Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds hervorbringen, oder nicht. Ob die hierbei stattfindende Entwickelung von Wärme eine Folge des elektrischen Gegensatzes, oder eines bei der Zersetzung selbst eintretenden Umstandes sei, ist schwer zu entscheiden.

Befeuchtung, Auflösung und Krystallisation.

Ehe ich die Lehre vom Wasser verlasse, muss ich noch von einigen chemischen Erscheinungen sprechen, deren nähere Kenntniss uns zur Beschreibung der übrigen Körper nothwendig ist. Diese sind Befeuchtung, Auflösung, und Krystallisation eines in Wasser aufgelösten Körpers.

Befeuchtung. Fast alle Körper, welche das Wasser berührt, werden davon nass, und das Wasser dringt in ihre Poren ein. Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass poröse Körper aus der Luft Wasser condensiren, und fast alle feste Körper haben die Eigenschaft, auf ihrer Oberfläche eine Portion Wasser zu behalten, welches nur bei sehr hoher Temperatur wegtrocknet, weil es durch Adhäsion einen bedeutenden Theil seiner Tension verloren hat. Vor allem ist diese Wirkung des Wassers bemerkbar auf festen organischen Körpern, besonders den thierischen, welche in getrocknetem Zustande gewöhnlich hart und halb durchscheinend sind, aber durch Einsaugen von Wasser die ihnen eigenthümliche Biegsamkeit, Zähigkeit und Farbe erhalten, die sie nicht durch Einträukung in Salzwasser, Weingeist oder Oel bekommen. Diese Wirkung des Wassers steht gerade auf der Grenze zwischen den mechanischen und chemischen Erscheinungen.

Die Ursache, dass ein fester Körper von einer Flüssigkeit nass wird, liegt darin, dass die kleinsten Theilchen der Flüssigkeit eine grössere Anziehung zu dem festen Körper haben, als zu einander selbst, welches auch die Ursache des Einsaugens von Flüssigkeiten in Haarröhrchen ist. Es wird in diesen Fällen, nach Pouillet's Versuchen, Wärme entwickelt, welche jedoch meistens wenig bemerkbar ist, indem sie nur $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Grad beträgt; aber bei der Befeuchtung von vegetabilischen und thierischen Materien mit Wasser entsteht eine Temperatur-Erhöhung von 2 bis 5 Grad. Diese

Diese Entwickelung von Wärme findet auch beim Anfeuchten mit Weingeist, Aether, Oelen u. a. statt.

Auflösung heisst, wenn sich ein fester Körper mit einer Flüssigkeit (einem tropfbarflüssigen Körper) so verbindet, dass er in dieser Verbindung flüssig wird, z. B. wenn ein Salz im Wasser gelöst wird. Die Flüssigkeit nennt man dann das Lösungsmittel, der vorher feste Körper heisst aufgelöst, und die neue Verbindung eine Auflösung. Kein Vergrösserungsglas entdeckt eine Spur von ungleichartigen Stoffen darin, sondern alles zusammen bildet eine gleichartige Masse. — Man unterscheidet zuweilen Lösung und Auflösung; das letztere deutet dann an, dass der feste Körper, um aufgelöst zu werden, in seiner Zusammensetzung verändert werden muss; z. B. wenn kohlensaurer Kalk in Salzsäure aufgelöst wird, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird; oder wenn sich ein Metall in einer Säure auflöst und entweder diese oder das mit anwesende Wasser zersetzt, um sich während des Auflösens oxydiren zu können. Ich habe auf diese Unterscheidung niemals Rücksicht genommen, da sie besser durch die Natur der in Frage kommenden Körper, als durch Worte bestimmt wird.

Hier ist nur von derjenigen Art der Auflösung die Rede, bei welcher keine chemische Eigenschaft des Körpers durch die Verbindung verändert wird, wie z. B. die Lösung des Salzes in Wasser, nicht aber von einer solchen, wo durch die Verbindung des festen Körpers mit dem Lösungsmittel ein neuer, dem vorigen in seinen Eigenschaften unähnlicher Körper entsteht, wie wenn Alkalien oder Erdarten sich mit Säuren verbinden und Salze bilden.

Das allgemeine Lösungsmittel ist das Wasser; doch können auch alle andere flüssige Körper, z. B. Alkohol, Naphtha, Essig, geschmolzene Metalle u. s. w., Lösungsmittel abgeben. Man sollte wohl auch die Wärme als Lösungsmittel, und alle geschmolzene Körper, als in Wärme aufgelöst, betrachten können. Man nannte früherhin das Schmelzen eine einfache Lösung, und die Auflösung in einer Flüssigkeit eine zusammengesetzte, weil zur Verwandlung eines festen Körpers in die tropfbarflüssige Gestalt die Aufnahme von Wärme erforderlich ist, und derselbe sonach

durch Wärme und Flüssigkeit zugleich aufgelöst werden muss.

Auflösungen werden durch Wärme erleichtert, nicht allein in sofern, dass die Lösung schneller erfolgt, sondern auch dadurch, dass warme Auflösungsmittel weit mehr als kalte auflösen. Je feiner der feste Körper gepulvert ist, und je mehr das Lösungsmittel damit umgeschüttelt wird, desto rascher geht die Lösung von statten, weil im ersteren Falle die Oberfläche des festen Körpers um so viel grösser, und im letzteren Falle das Lösungsmittel um so viel öfters gewechselt wird. Lässt man ein Gemenge von Salz und Wasser in völliger Ruhe stehen, so löst das Wasser unten so viel auf, als es vermag, und das Wasser wird oben wenig Salz halten, weil das salzhaltigste wegen seiner Schwere am Boden zurückbleibt; schüttelt man aber dann das Gemenge um, so erfolgt die Lösung des Salzes von Neuem und es wird nun gleichförmig in der Lösung vertheilt. Die Wärme befördert eine Lösung auch noch durch die Strömung, die sie in der kälteren Flüssigkeit veranlasst, wie ich oben durch Fig. 3. Taf. I. gezeigt habe.

Die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur ist für ungleiche Substanzen sehr verschieden. Bei manchen nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur für jeden Grad in stets wachsendem Verhältniss zu bis zu dem Kochpunkt der Auflösung. Bei anderen wächst die Löslichkeit bis zu einer gewissen Temperatur, und vermindert sich alsdann wieder, so dass bei zunehmender Temperatur eine gewisse Menge des aufgelösten Körpers sich wieder abscheidet. Bei anderen wieder geht die Zunahme der Löslichkeit in steigender Proportion bis zu einer gewissen Temperatur, über welche hinaus diese Eigenschaft in umgekehrtem Verhältniss wieder abnimmt. Bei mehreren endlich bleibt sich diese Zunahme bei allen Temperaturgraden gleich; und bei einer kleinen Anzahl bemerkt man gar keine Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur.

Wenn ein Lösungsmittel bei einer gegebenen Temperatur von einem gewissen Körper nichts mehr auflösen kann, so sagt man, es sei damit gesättiget. Es kann jedoch, wenn es mit einem Stoffe gesättiget ist, auch noch einen andern auflösen. Wenn z. B. Salpeter in Wasser gelöst

wird, bis dieses nichts mehr davon aufnehmen kann, so wird das Wasser mit Salpeter gesättigt; setzt man aber dieser Salpeterlösung sodann noch schwefelsaures Natron (Glaubersalz) hinzu, so löst dieselbe noch einen guten Theil davon auf, und kann nachher noch einen dritten, vierten Stoff u. s. w. auflösen.

Oft kann die Lösung dabei, durch die Verwandtschaft der Salze, ein neues Vermögen bekommen, von einem oder dem anderen Salze mehr aufzulösen, womit sie vor der Vermischung schon gesättigt war; so kann z. B. Wasser, welches vorher Salpeter bis zur vollen Sättigung, dann aber Kochsalz auflöst, nachher noch mehr Salpeter lösen, wenn die Lösung von Neuem damit gemengt wird. Dabei entsteht bis zu einem gewissen Grade ein Austausch zwischen den Säuren und Basen, so dass man 4 Salze statt zweier in der Auflösung hat und folglich die ganze Erscheinung eine Täuschung ist. Denn Chlorkalium z. B. wird durch Mengung mit Chlornatrium nicht löslicher im Wasser, und eben so wenig das salpetersaure Kali durch Mengung mit salpetersaurem Natron.

Wenn eine Auflösung, sie mag gesättigt sein oder nicht, auf einer kalten Stelle stehen bleibt, wo sie allmählig bis zum völligen Gefrieren abgekühlt wird, so wird ihr äusserer Umfang, welcher zuerst erkaltet, weniger salzhaltig, als ihr Inneres, bis zuletzt, wenn alles erstarrt ist, die aufgelösten Stoffe alle in der Mitte zusammengedrängt sind. Wenn man z. B. einer schwachen Auflösung von Kochsalz etwas Lackmus zusetzt, so dass das Wasser eine bläuliche Farbe annimmt, und es dann frieren lässt, so wird man sehen, dass die Farbe sich in die Mitte des Eisklumpens zieht, wo derselbe auch am salzigsten ist. War die Lösung so gesättigt, dass sie nicht durchaus gefrieren konnte, so bleibt in der Mitte eine stärker concentrirte Lösung ungefroren zurück.

Verschiedene Körper haben die Eigenschaft, vom Wasser in einer Art Suspension, welche einer Auflösung gleicht, erhalten zu werden, wie z. B. die Bestandtheile der Milch und der Pflanzenemulsionen. Einige in Wasser unauflösliche Materien vermischen sich auf diese Art mit reinem Wasser, aber nicht mit Salzauflösungen. Es ist mit gewissen unaufgelösten oder gefällten Körpern der Fall, dass sie sich beim

Filtriren, wenn die salzhaltige Flüssigkeit durchgegangen ist und man reines Wasser aufgegossen hat, mit diesem vermischen und durch das Filtrum gehen. Sie bilden dann eine Art von Auflösung, welche bei stark durchfallendem Lichte durchsichtig, in der Reflection aber opalisirend ist, und in dieser Auflösung ähnlichen Suspension bleiben sie. Durch Zusatz einer Salmiakauflösung werden sie wieder gefällt.

Ich habe nicht unsere Vermuthungen über die innere Natur der Auflösung, so wie die Gründe, angeführt, nach welchen wir sie mehr als eine mechanische Erscheinung von veränderter Cohäsion, als eine Folge einer chemischen Verbindung zu betrachten haben. Ich will die Betrachtungen darüber bis zu der allgemeinen Auseinandersetzung der Theorie der unorganischen Chemie aufschieben.

Lässt man eine Auflösung eines festen Körpers in Wasser, oder in einer anderen flüchtigen Flüssigkeit stehen, so verdunstet das Flüssige davon, nach den oben angeführten Gesetzen, und die Lösung wird dadurch allmählig immer mehr und mehr gesättigt, bis endlich ein Theil des festen Körpers sich wieder absetzt und dabei eigene regelmässige Gestalten annimmt, die man Krystalle nennt.

Krystallisation entsteht bei den meisten Körpern, welche aus der flüssigen Gestalt in die feste übergehen. Der grösste Theil der geschmolzenen Körper nimmt beim langsamen Abkühlen Krystallform an, wie ich schon beim Schwefel erwähnt habe und beim Krystallisiren der verschiedenen Metalle zeigen werde. Je langsamer die Abkühlung erfolgt, desto deutlicher und grösser werden die Krystalle.

Aber auch wenn feste Körper in irgend einer Flüssigkeit aufgelöst sind, schiessen sie daraus in Krystallen an, wenn die Flüssigkeit erkaltet oder verdunstet. Wenn man z. B. kochendheisses Wasser auf zerstossenen Salpeter giesst, das Gemenge so lange umrührt, als noch Salpeter aufgelöst wird, sodann die Lösung abgiesst und bei völliger Ruhe langsam erkalten lässt, so krystallisirt daraus derjenige Antheil des Salpeters, welchen das kochendheisse Wasser mehr, als das abgekühlte, aufgelöst enthalten konnte.

Dasselbe geschieht, wenn man eine nicht völlig gesättigte Auflösung über Feuer so lange abdunstet, bis ein Theil des Wassers verflüchtigt ist, und dieselbe dann langsam er-

kalten lässt; der Theil des Aufgelösten schiesst in Krystallen an, der sich zwar in der kochenden Lösung erhalten konnte, in der erkalteten sich aber nicht mehr aufgelöst zu erhalten vermochte. Wenn man eine solche Auflösung abdunsten will, kann man das Einkochen so lange fortsetzen, bis sich ein Salzhäutchen auf der Oberfläche zeigt, welches andeutet, dass so viel Wasser verdunstet ist, dass das kochendheisse nicht mehr alles aufgelöst erhalten kann, oder bis ein Tropfen, den man auf kaltes Blech fallen lässt, kleine Krystalle giebt. Man lässt sodann die Lösung auf einer kühlen Stelle ruhig zum allmähligen Anschiessen stehen. Den nicht krystallisirten Rückstand nennt man die Mutterlauge; er kann durch abermalige Verdunstung von Neuem zum Krystallisiren gebracht werden, und wenn das aufgelöste Salz rein war, kann man damit bis zum letzten Tropfen fortfahren. Die Körper, welche im kalten und warmen Wasser beinahe einen gleichen Grad von Löslichkeit haben, krystallisiren nicht durch Abkühlung, sondern bloss durch fortgesetzte Abdunstung; von dieser Art sind das Chlornatrium (Kochsalz), der schwefelsaure Kalk (Gyps) und einige andere.

Ure machte die Beobachtung, dass in einer krystallisirenden Flüssigkeit, wenn man dieselbe der Ausladung der elektrischen Säule aussetzt, die Krystallisation allemal am negativen Leiter ihren Anfang nimmt. Indessen ist es noch ungewiss, ob die elektrische Vertheilung hierbei einen anderen Einfluss hat, als den, dass die freiwerdende Säure, welche in den meisten Fällen die Löslichkeit der Salze im Wasser vermehrt, das Anschiessen der Krystalle auf der positiven Seite verhindert. Es ist überdiess bekannt, dass in Lösungen von Salzen mit alkalischer Basis ein Ueberschuss von letzterer zur Beförderung des Krystallisirens beiträgt.

Je langsamer die Krystallisation vor sich geht, desto grösser und deutlicher werden die Krystalle, und umgekehrt, je schneller desto kleiner und undeutlicher. Am besten und vollkommensten erhält man die Krystalle, wenn die Lösung, sich selbst überlassen, nach mehreren Wochen allmählig verdunstet. Die Grösse und Regelmässigkeit der Krystalle kann auch zuweilen durch gewisse andere Umstände befördert werden. So erhält man z. B. ungewöhnlich grosse und deutliche Krystalle vom Salpeter, wenn man ihn in kochend-

heissem Kalkwasser auflöst, welches jedoch auf andere Salze keine ähnliche Wirkung thut. Auch Ruhe trägt zu einer langsamen und regelmässigen Krystallisation bei, Bewegung hingegen beschleuniget dieselbe zwar, macht aber, dass die Krystalle klein und undeutlich werden. Daher pflegt man z. B. beim Zuckersieden, wo eine schnelle und körnige Krystallisation der eingekochten Zuckerauflösung beabsichtigt wird, sobald dieselbe in die Zuckerhutformen hineingegossen ist, sie stark und oft umzurühren; will man hingegen den Zucker in deutlichen Krystallen anschiessen lassen, wie beim sogenannten Kandiszucker, so lässt man die Zuckerauflösung weniger stark einkochen und dann auf einer sehr warmen Stelle stehen, wo das Wasser allmählig verdunstet und der Zucker aus seiner Auflösung langsam anschiesst.

Wenn feste Körper, z. B. dünne Holzstäbchen, Fäden u. d. m., in eine krystallisirende Lösung gebracht werden, so setzen sich die Krystalle an dieselben an, so dass sie gleichsam den Kern der Krystallrinde bilden. Daher sieht man im Kandiszucker Fäden quer durch die Krystallmasse gehen, die in das Gefäss eingehängt worden sind, um den Zucker daran anschiessen zu lassen; und auf Vitriolwerken steckt man in die eingekochte Vitriol-Lösung kleine Stäbe, an welche die Krystalle sich ansetzen und womit sie zugleich herausgenommen werden können.

Dieser Umstand, dass Salze sich besonders leicht an feste Körper ansetzen, die sich zufällig in der Lösung befinden, veranlasst eine schwere Krankheit bei Menschen und Thieren, den Stein, nämlich die Bildung von Steinen in der Harnblase, den Gedärmen und anderen Eingeweiden. Der Urin z. B. enthält eine Menge aufgelöster Stoffe, die zum Theil schwer löslich und leicht krystallisirbar sind; setzt sich nun zufällig irgend ein festes Körperchen in der Blase ab, so fangen diese Stoffe, ehe noch der Urin herausgelassen wird, an, sich krystallinisch daran anzusetzen, und bilden so einen Stein, der fortdauernd zunimmt. Wenn man nach dem Tode des Kranken, oder durch chirurgische Operation den Stein herausnimmt und zerschlägt, so findet man in dessen Mittelpunkte den festen Körper als einen kleinen Kern.

Wenn man in eine Salzlösung einen Krystall gleicher Art bringt, so wird dadurch, vermöge der Zusammenhangs-

Verwandtschaft, das Anschiessen noch mehr befördert, und man kann aus einer Flüssigkeit, die zwei Salze aufgelöst enthält, nach Belieben das eine von diesen Salzen allein krystallisiren lassen, wenn man einen Krystall von diesem Salze hineinbringt. Wenn man z. B. 2 Theile salpetersaures Kali (Salpeter) und 3 Theile schwefelsaures Natron (Glaubersalz) in 5 Theilen lauwarmen Wassers löst, die Lösung in zwei Flaschen giesst, die davon völlig gefüllt werden, und dann in die eine einen Salpeter-, in die andere aber einen Glaubersalzkrystall bringt, nachher die Flaschen in schneegemengtes Wasser stellt, so schiesst in der einen nur Salpeter, in der andern nur Glaubersalz an. Man benutzt diesen Umstand, um schon gebildete Krystalle zu vergrössern, indem man dieselben entweder in eine heisse und gesättigte Auflösung legt und diese sehr langsam erkalten lässt, oder indem man sie in eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung legt und diese zum freiwilligen Verdunsten hinstellt. Auf diese Weise geht die Krystallisation mit hinreichender Langsamkeit vor sich, um den krystallisirenden Salztheilchen Zeit zu gestatten, sich an die schon gebildeten Krystalle parallel anlegen zu können und sie so zu vergrössern. Geschieht dagegen die Krystallisation rasch, so setzen sich die neu entstehenden Krystalle ohne Ordnung auf die grösseren.

Die Ursache, warum bei langsamer Krystallisation die Theilchen des aufgelösten Körpers sich nicht überall, sondern hauptsächlich nur am Boden absetzen, liegt darin, dass, so wie sich ein Krystalltheilchen absetzt, die Auflösung an diesem Punkte leichter wird und emporsteigt, und ihr Raum von einem andern, gesättigteren Theil eingenommen wird, der ebenfalls einen Theil des aufgelösten Körpers absetzt und alsdann, dem vorhergehenden folgend, in die Höhe steigt. Darum erblickt man auch, wenn man quer durch eine im Krystallisiren begriffene Flüssigkeit sieht, eine beständige Bewegung in derselben, und von der Spitze eines jeden Krystalls aus eine aufwärts steigende Strömung.

Ein grosser Theil der Krystalle, welche aus Wasser anschiessen, verbindet sich mit einer grösseren oder geringeren Menge desselben; dieses Wasser geht in fester Gestalt in die Zusammensetzung der Krystalle ein. Dieses Wasser nennt man Krystallwasser. Manche Krystalle ent-

halten viel Wasser, z. B. Alaun, Glaubersalz u. s. w. Andere enthalten dagegen gar keines, wie z. B. schwefelsaures Kali, Kochsalz, Salpeter. Ein Salz, welches sich mit Krystallwasser vereinigt, nimmt stets ein bestimmtes Verhältniss davon auf, wie ich bei der Uebersicht der Gesetze für die Zusammensetzung der unorganischen Natur zeigen werde; ich bemerke hier nur vorläufig, dass der Sauerstoff des Wassers beinahe immer ein Multiplum oder Submultiplum nach einer ganzen Zahl von dem Sauerstoffe der Salzbasis (d. h. des Alkali's, der Erde oder des Metalloxyds) ist, welches im Salze enthalten. Manche Salze können sich mit verschiedenen Antheilen Wassers verbinden, nehmen dann aber auch verschiedene Gestalten an. Andere hingegen können sowohl mit, als ohne Wasser krystallisiren; die Grundgestalt ihrer Krystalle ist aber dann ebenfalls verschieden. Solcher ungleicher Gehalt an Krystallwasser bei einem und demselben Salze entsteht, wenn man die Auflösung derselben bei verschiedenen Temperaturen krystallisiren lässt. Manche Salze krystallisiren bei höherer Temperatur ohne Krystallwasser, bei niederer aber mit Wasser; so z. B. das schwefelsaure Natron und das Kochsalz. Ersteres krystallisirt bei + 30° ohne, und bei + 10° mit Krystallwasser; das Kochsalz nimmt bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser auf, dagegen eine bedeutende Proportion bei — 10°.

Alle Krystalle, welche aus Flüssigkeiten anschiessen, enthalten aber, ausser dem Krystallwasser, noch etwas mechanisch eingeschlossene Mutterlauge, wodurch das krystallisirte Salz mehr oder weniger unrein wird, je nachdem die Mutterlauge mehr oder weniger fremde Beimengungen enthält. Hierauf gründet sich die Nothwendigkeit, die Salze durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren zu reinigen. Je grösser ein Krystall ist, desto mehr Mutterlauge kann er in seinen Poren einschliessen, und umgekehrt. Man hat es daher vortheilhaft gefunden, manche Substanzen, z. B. Salpeter, Alaun, Zucker u. dergl. m., durch schnelles Abkühlen und stetes Umrühren in kleinen Körnern anschiessen zu lassen, die keine bedeutende Menge Mutterlauge einschliessen können.

Gewisse Salze haben die Eigenschaft, dass sie bei schnel-

ler Erhitzung verknistern und umherspringen, was man decrepitiren nennt. Die Ursache davon ist, dass das mechanisch eingeschlossene Wasser Gasgestalt annimmt und die Krystalle zersprengt. Das Wasser, welches auf diese Weise fortgeht, ist niemals Krystallwasser, denn dieses reisst sich zuerst auf der Oberfläche los, und hinterlässt hier hinlängliche Oeffnungen für das nachfolgende. Sehr wenige decrepitirende Salze enthalten Krystallwasser, wiewohl es nicht an Beispielen von Salzen mit Krystallwasser fehlt, welche verknistern. Dergleichen sind z. B. das essigsaure Kupferoxyd, der krystallisirte Brechweinstein u. a. Bei einer Temperatur, welche noch nicht hinreichend ist, das mit dem Krystall chemisch gebundene Wasser zu befreien, nimmt das mechanisch eingeschlossene schon Gasgestalt an und zersprengt die Krystalle gewaltsam.

Zwischen der Art und Weise, wie das Wasser sich mit anderen Körpern in der Gestalt von Krystallwasser verbindet, und der, wie feste Körper im Wasser sich zu einer flüssigen Masse auflösen, findet ein sehr wesentlicher Unterschied statt. Man kann das letztere mehr als eine mechanische Erscheinung betrachten, wobei die kleinsten Theilchen des aufgelösten Körpers durch eine Kraft, die zuverlässig ebenfalls auch eine Art von chemischer Verwandtschaft ist; sich zwischen die kleinsten Theilchen des Wassers hineinschieben, so dass sie alle in gleicher Entfernung von einander zu liegen kommen. Dadurch werden die kleinsten Theilchen des aufgelösten Körpers über ein grösseres Volumen ausgebreitet, und je weiter dieselben darin von einander entfernt werden, desto mehr Wärmecapacität gewinnt der aufgelöste Körper, desto mehr sinkt die Temperatur, und desto mehr Kälte entsteht, im Vergleich mit der Menge des Aufgelösten. Wenn sich hingegen ein Körper mit Krystallwasser verbindet, so entsteht dabei, wie bei allen chemischen Verbindungen, Wärme, und die Temperatur erhöht sich oft sehr bedeutend. Daher wird immer Wärme erzeugt, wenn man eine sehr geringe Menge Wassers auf ein Salz giesst, welches sein Krystallwasser verloren hat; giesst man aber mehr Wasser zu, und die Auflösung nimmt ihren Anfang, so entsteht Kälte.

Die Benennung Krystallwasser ist übrigens wenig

passend. Viele im Wasser aufgelöste Körper enthalten solches Wasser in grosser Menge, selbst wenn sie nicht krystallisirt sind und in Pulverform niedergeschlagen werden, z. B. kohlensaure Talkerde und die meisten unlöslichen Erd- und Metallsalze; besser ist die Benennung: chemisch-gebundenes Wasser, ob sie gleich länger ist. Körper, welche Wasser chemisch binden können, sind desshalb nicht immer im Wasser löslich, wie diess der Fall mit den eben angeführten Salzen ist; andere hingegen können kein Wasser binden, werden aber leicht davon aufgelöst, wie z. B. Salpeter, Kochsalz u. m. a.

Gewisse Krystalle verlieren in trockener Luft nach und nach ihr chemisch gebundenes Wasser und werden entweder undurchsichtig, milchweiss mit Beibehaltung ihrer Form, wenn sie weniger Wasser enthalten, oder zerfallen, wenn der Krystallwassergehalt sehr gross ist, zu einem weissen, undurchsichtigen Mehle, wie Glaubersalz, kohlensaures Natron u. m. a. Diess nennt man verwittern, fatisciren. Wenn man solche Krystalle erhitzt, so schmelzen sie anfangs in ihrem Krystallwasser, trocknen aber dann während der Verdunstung des Wassers ein, und schmelzen nachher erst bei dem zum Schmelzen des wasserfreien Salzes erforderlichen höheren Hitzegrad. Wenn man auf ein solches verwittertes Salz so viel Wasser giesst, als es zum Krystallwasser bedarf, so verbindet es sich damit, und wird, nach längerer oder kürzerer Zeit, zu einer harten halbdurchsichtigen Masse. Das schwefelsaure Natron z. B. enthält auf 100 Theile 57 Theile Krystallwasser; lässt man es verwittern und mengt es dann nach diesem Verhältnisse mit Wasser, oder 2 Theile Salz mit 3 Theilen Wasser, so erhält man nach kurzer Zeit eine feste Masse, wobei sich die Wärme des Wassers langsam entwickelt. Darauf gründet sich z. B. die Darstellung der Gyps-Figuren. Man erhitzt nämlich den Gyps so, dass er sein Krystallwasser verliert, pulvert ihn dann fein, rührt ihn mit Wasser zu einem Breie, und giesst diesen in die Formen, wo er nach einer Weile erhärtet, indem er Wasser chemisch bindet und die Masse lauwarm wird.

Verschiedene andere Körper, besonders solche, die eine so starke Verwandtschaft zum Wasser haben, dass sie schwer zum Krystallisiren gebracht werden können, besitzen die

ganz entgegengesetzte Eigenschaft, in der Luft feucht zu werden, zu deliquesciren. Wenn die Verwitterung daher entsteht, dass das Krystallwasser in der trockenen Luft verdunstet, so rührt das Deliquesciren daher, dass das Salz, vermöge seiner Verwandtschaft zum Wasser, das der Luft beigemengte Wassergas als tropfbarflüssiges Wasser niederschlägt und sich darin löst.

So wie bei Lösungen Wärme gebunden wird und Kälte entsteht, so wird auch bei jeder Krystallisation Wärme erzeugt, weil sowohl der aufgelöste Körper, als das Krystallwasser, bei Annahme der festen Gestalt die Wärme, die sie flüssig erhielt, frei werden lassen. Diess sieht man zuweilen an Lösungen von Alaun, essigsaurem Natron u. m. Salzen, die unter gewissen Umständen bei vollkommener Ruhe nicht krystallisiren, ungeachtet sie mehr als hinreichend abgedunstet sind; schüttelt man aber die Lösung um, so schiesst sie fast auf einmal an und wird dabei durch die von den anschiessenden Krystallen freiwerdende Wärme erwärmt.

Ein grosser Theil der krystallisirten Mineralien, welche wir aus dem Schoosse der Erde hervorholen, bildet sich auf die Weise, dass Wasser, welches ihre Bestandtheile entweder aufgelöst, oder in der feinsten mechanischen Zertheilung zusammengeschlämmt enthält, ganz allmählig und tropfenweise darüber hinfliesst, wobei sich jene Stoffe absetzen und bei ihrer langsamen Aneinanderhäufung regelmässige Krystallgestalten annehmen. In diesen Krystallen findet man daher, wie in den Salzen, sehr oft Krystallwasser. Wenn man Mineralien dieser Art in einer Retorte glüht, so geht dieses Wasser in Dämpfen über und kann in der Vorlage gesammelt werden. Fast alle Mineralien enthalten, wie die künstlich dargestellten Salze, eine Portion mechanisch eingeschlossenes Wasser, von $\frac{1}{2}$ bis zu 1 Procent ihres Gewichts.

Manche Salze haben die Eigenschaft, oberhalb ihrer Auflösung, an den obersten Rändern der Gefässe, worin sie aufbewahrt werden, in Gestalt körniger Auswüchse anzuschiessen. Diess nennt man efflorescirен. Die Salze, welche sich darin am meisten auszeichnen, sind saures schwefelsaures Kali, benzoesaures Ammoniak, kohlensaures Natron, schwefelsaures Zink u. m. a. Diese Efflorescenzen bilden

sich auf die Weise, dass die Lösung an den Wänden des Gefässes verdunstet und ein kleines Salzkorn hier anschiesst; zwischen diesem Korne und dem Gefässe saugt sich dann wieder etwas weniges von der Lösung ein, welches abermals verdunstet und ein neues Korn neben dem ersten ansetzt. Zwischen denselben zieht sich nun immer mehr von der Lösung in die Höhe, und es bilden sich immer neue Ansätze, so lange die auswachsende Efflorescenz ihre eigene Schwere ertragen kann. Eine leichte Art, schöne Efflorescenzen zu erhalten, ist, wenn man in eine etwas concentrirte Lösung von saurem schwefelsauren Kali ein Stäbchen von Kiefern- oder Tannenholz stellt. Die Flüssigkeit saugt sich da in die, nach der Länge laufenden Fasern des Holzes ein, und fängt in Kurzem an, am oberen Ende desselben eine sehr schöne Vegetation zu bilden. Eben so findet man oft an alten Mauern kohlensaures Natron in Gestalt eines ästigen Pilzes ausgewittert.

Auflösung der Gase in Flüssigkeiten.

Nachdem ich im Vorhergehenden von der Lösung fester Körper gehandelt habe, werde ich noch einige Worte von der Vereinigung der Gase mit tropfbar-flüssigen Körpern anführen. Diese Vereinigung ist von doppelter Art; entweder saugt nämlich das Wasser bedeutend mehr, als sein eigenes Volumen, von dem Gase ein, und das Gas verliert einen grossen Theil seiner gebundenen Wärme, wodurch die Flüssigkeit mehr oder weniger erwärmt wird, oder das Wasser saugt nur ein gleiches Volumen Gas, oder noch weniger ein, wobei die Wärme des Gases nicht frei wird. Im ersten Falle ist es eine wirkliche chemische Vereinigung, eine Verbindung des Gases mit Wasser; so wird z. B. Chlorwasserstoffsäuregas oder Ammoniakgas im Wasser gelöst. Im letzteren Falle hat man es betrachtet als ein mechanisches Einschieben des Gases in die Poren des Wassers, die es, wie jeden unausgefüllten Raum, nach und nach durchdringt. In diesem Falle befinden sich das Kohlensäuregas, Sauerstoffgas, Stickgas, Wasserstoffgas, und die meisten übrigen Gasarten.

Ob wirklich in der Art, wie diese ungleich löslichen Gasarten von Wasser aufgenommen werden, eine innere

Verschiedenheit statt finde, ist uns unbekannt, und wir müssen es unausgemacht lassen, ob nicht etwa in Hinsicht der verschiedenen Grade ihrer Löslichkeit ungefähr ein ähnlicher Unterschied statt finde, wie bei den festen Körpern, von welchen manche in grosser Menge, andere nur in geringerer Menge vom Wasser aufgenommen werden. Dalton glaubte ein bestimmtes Verhältniss aufgefunden zu haben, in welchem die Gasarten von dünnflüssigen Liquidis aufgenommen würden, welchen er sämmtlich ein gleiches Absorptionsvermögen zuschrieb. Dieses Verhältniss betrug, nach seiner Meinung, entweder ein gleiches Volumen mit der Flüssigkeit, oder $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{27}$, $\frac{1}{64}$, $\frac{1}{125}$ von dem Volumen derselben, welche Zahlen die Cubikzahlen von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{5}$ sind. Die Ursache davon konnte er, seinem eigenen Geständnisse nach, nicht einsehen, wollte aber doch diese Verhältnisse durch Versuche wirklich aufgefunden haben. Spätere Untersuchungen haben jedoch dargethan, dass diese Angaben mit der Erfahrung nicht übereinstimmen.

Die besten und fast einzigen Versuche von wahrhaft wissenschaftlichem Werthe, welche wir über das Einsaugen der Gase in Flüssigkeiten besitzen, sind die, welche Saussure d. J. angestellt hat. Er fand, dass Dalton sich geirrt habe, und es ist, nach seinen Versuchen, höchst wahrscheinlich, dass das Einsaugen der Gasarten vom Wasser eine ganz analoge Erscheinung mit der Absorption derselben von porösen festen Körpern (z. B. Kohle) sei. Saussure bediente sich zu seinen Versuchen eines luftfreien Wassers, und fand, dass die Luft durch ein, mehrere Stunden lang fortgesetztes Kochen, zwar nicht absolut, aber doch fast gänzlich daraus vertrieben werden könne. Dasselbe geschieht auch bei anderen Flüssigkeiten, wiewohl die Luft in sofern weniger vollkommen aus ihnen vertrieben wird, als sie bei verhältnissmässig niederer Temperatur kochen, so dass Alkohol und Aether weniger von der Luft befreit werden können, als das Wasser. Auch unter der Luftpumpe lässt sich die Luft ausziehen, doch weniger vollkommen, als durch Kochen.

Saussure befreite mehrere Flüssigkeiten so vollkommen als möglich von der Luft, und untersuchte dann ihr Vermögen, verschiedene Gasarten einzusaugen. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, welche von der Voraus-

setzung ausgeht, dass 100 Volumina oder Maasstheile der Flüssigkeit angewandt worden sind; die leeren Stellen deuten an, dass hier keine Versuche angestellt worden sind.

Absorbirte Gasarten.	Wasser.	Gesättigte Lösung v. Kochsalz.	Alkohol.	Bergnaphtha.	Lavendelöl.	Baumöl.
Schwefligsäuregas	4378,0	—	11577,0	—	—	—
Schwefelwasserstoffgas	253,0	—	606,0	—	—	—
Kohlensäuregas	106,0	67,0	186,0	169	191	151
Stickoxydulgas	76,0	29,0	153,0	254	275	150
Oelbildendes Gas	15,5	10,0	127,0	261	209	122
Sauerstoffgas	6,5	—	16,25	—	—	—
Kohlenoxydgas	6,2	5,3	14,5	20	15,6	14,2
Wasserstoffgas	4,6	—	5,1	—	—	—
Stickgas	4,2	—	4,2	—	—	—

Aus diesen Untersuchungen ersehen wir, dass die Capacität der verschiedenen Flüssigkeiten für ein und dasselbe Gas verschieden sei, und dass dieselben nicht, wie Dalton glaubte, einerlei Einsaugungs-Vermögen besitzen. Eben so wenig sind die Mengen der verschiedenen Gasarten, welche von den verschiedenen Flüssigkeiten eingesogen werden, unter einander proportional. Hieraus scheint also zu folgen, dass die Zusammensetzung einer Flüssigkeit auf ihr Absorptions-Vermögen einen wesentlichen Einfluss habe, welcher entweder in der Verschiedenheit der Verwandtschaften, oder in der verschiedenen Gestalt der kleinsten Theilchen und der daraus entstehenden Verschiedenheit ihrer Zwischenräume, in welche die Gase sich eindrängen und zusammengedrückt werden, seinen Grund haben möchte. Wasser, worin Kochsalz aufgelöst ist, hat einen grossen Theil seines Vermögens, Gasarten einzusaugen, verloren, und diess ist, wie wir weiter unten sehen werden, verschieden, je nachdem verschiedenartige Salze im Wasser aufgelöst sind. Sehr wenige Ausnahmen abgerechnet, ist es der Fall, das je leichtlöslicher ein Salz ist, und je mehr sich also davon in ein ge-

gebenes Volumen Wasser eindrängen kann, das Vermögen des Wassers, Gas einzusaugen, desto mehr vermindert wird, so dass dieses Einsaugungs-Vermögen in demselben Verhältnisse abnimmt, als das specifische Gewicht der Lösung zunimmt.

Zähe und breiartige Flüssigkeiten saugen nicht weniger Gas, als dünnflüssige, ein; allein die Einsaugung geht desshalb langsam von statten, weil sich das Gas langsamer durch die ganze Masse gleichförmig verbreitet. Im Allgemeinen hat ein Liquidum desto grössere Capacität für Gase, je geringer sein specifisches Gewicht ist, daher es den Anschein gewinnt, als beruhe das Einsaugungs-Vermögen einzig und allein auf der Porosität der Flüssigkeit, die bei leichteren weit grösser sein muss, als bei schwereren Flüssigkeiten. Da das Einsaugungs-Vermögen der Flüssigkeiten vermindert wird, wenn feste Körper in ihnen aufgelöst sind, so scheint es, als ob diese festen Körper die Poren ausfüllten, in welche sich sonst die Gasarten eindrängen würden. Daraus könnte man wieder den Schluss ziehen, dass das Einsaugen der Gase und die Auflösung fester Körper, ihrem inneren Verlaufe nach, eine und dieselbe Naturerscheinung sei, und dass der Unterschied nur darin liege, dass die einen feste Gestalt aus der Auflösung anzunehmen, die anderen aber in Gasgestalt aus ihr zu entweichen streben.

Was das relative Einsaugungs-Vermögen der verschiedenen Flüssigkeiten anbelangt, so fand Saussure, dass die Kohlensäure von folgenden Flüssigkeiten in den beigefügten Verhältnissen absorbirt wird:

Namen der Flüssigkeiten.	Spec. Gewicht	Ein Volumen der Flüssigkeit nimmt den Procenten nach Kohlensäure auf.	100 Theile der Auflösung im Wasser enthalten:
Alkohol	0,803	260	
Schwefeläther	0,727	217	
Lavendelöl	0,88	191	
Thymianöl	0,89	188	
Weingeist	0,84	187	
Bergnaphtha	0,784	169	
Terpenthinöl	0,86	166	
Leinöl	0,94	156	
Baumöl	0,915	151	
Wasser	1,000	106	
Salmiak	1,078	75	27,53 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Arabisches Gummi	1,092	75	25 Gummi.
Zucker	1,104	72	25 Zucker.
Alaun	1,047	70	9,14 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Schwefelsaures Kali	1,077	62	9,42 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Chlorkalium	1,168	61	26 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Schwefelsaures Natron.	1,050	58	11,14 geglühtes Salz, gesätt. Auflös.
Salpetersaures Kali	1,139	57	20,6 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
— Natron	1,206	45	26,4 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Schwefelsäure	1,840	45	
Weinsäure	1,285	41	53,37 kryst. Salz, gesätt. Auflösung.
Chlornatrium	1,212	32,9	29 Salz, gesätt. Aufl.
Chlorcalcium	1,402	26,1	40,2 geglühtes Salz, gesätt. Auflös.

In einer verkorkten Flasche wird, nach Dalton's Ansichten, das Verhältniss des uneingesogenen und des in das Wasser eingegangenen Gases nicht verändert, die Temperatur mag wechseln, wie sie will, sobald sie nicht unter 0° fällt und

und nicht über $+100^0$ steigt. Hieraus folgt, dass jedes Gas nur durch den Druck im Wasser zurückgehalten wird, welchen dieselbe Gasart auf die Oberfläche des Wassers ausübt, und dass kein anderes Gas in dieser Hinsicht einen fortdauernden Einfluss darauf hat. Wird die auf die Oberfläche des Wassers drückende Masse des Gases unter Beibehaltung desselben Volumens vermehrt, so nimmt auch die Masse des eingesogenen Gases in demselben Verhältnisse zu. Wenn z. B. in einer Compressions-Maschine Wasser mit seinem dreifachen Volumen Kohlensäuregas vereinigt wird, so ist das Gas in der Maschine zu einem dreimal geringeren Volumen zusammengedrückt, als es vorher einnahm, so dass das Wasser, im Verhältniss der Dichtigkeit des über seiner Oberfläche stehenden Gases, dennoch nicht mehr als ein gleiches Volumen Kohlensäuregas aufgenommen hat.

Wenn Wasser, das mit einer Gasart, z. B. mit Sauerstoffgas, imprägnirt ist, mit einem anderen Gase umgeschüttelt wird, zu welchem jene Gasart eine chemische Verwandtschaft besitzt, z. B. mit Stickoxydgas, so saugt es mehr davon ein, als es sonst aufgenommen haben würde.

Wenn Wasser, welches mit einem Gase imprägnirt ist, mit einem anderen, zu welchem jenes keine chemische Verwandtschaft hat, umgeschüttelt wird, so treibt das letztere einen Theil des aufgenommenen Gases aus. Die Menge des ausgetriebenen Gases richtet sich nach der verschiedenen Löslichkeit desselben im Wasser; ein wenig lösliches Gas treibt grosse Quantitäten eines stark löslichen aus, und umgekehrt; ein sehr lösliches Gas wird in grosser Menge absorbirt, während von dem minder löslichen eine geringe Menge ausgetrieben wird. Wenn z. B. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser mit Stickgas umgeschüttelt wird, so nimmt das Wasser nur einen sehr geringen Theil von diesem auf, verliert aber sehr viel von seinem Kohlensäuregas; ist das Wasser hingegen mit Stickgas gesättiget und wird mit Kohlensäuregas umgeschüttelt, so saugt es eine grosse Menge von diesem ein, während von dem Stickgase nur wenig ausgetrieben wird, und diess erreicht seine volle Höhe, wenn das Gasgemenge über dem Wasser mit dem im Wasser in ein gewisses Gleichgewicht gekommen ist, welches theils vom ungleichen Absorptions-Vermögen des Wassers gegen die

beiden Gasarten, theils von den Verhältnissen, in welchen diese mit einander gemengt sind, abhängig ist.

Bei Untersuchung des Verhaltens der Gase zum Wasser findet man einen Umstand, welcher keine Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, nämlich, dass das Gas, womit das Wasser in Berührung kommt, durch Einmengung von Wassergas stets ein gemengtes Gas wird, und dass folglich, wenn die Temperatur erhöht wird, das Verhältniss, in welchem das Gas vom Wasser absorbirt wird, durch Beimengung grösserer Mengen Wassergases verändert wird. In einem verschlossenen Gefässe, in welchem der Druck die Tension des Wassers verhindert, sich proportional mit der Temperatur zu vermehren, wird der Unterschied von dem Volumen eines Gases, welches das Wasser bei einer niedrigen Temperatur aufgenommen hat, weniger bedeutend, aber immer bemerkbar. In ausdehnbaren Gefässen dagegen, in welchen das Wassergas Raum hat sich auszudehnen, wird die Menge des absorbirten Gases in einem zunehmenden Verhältnisse mit der Temperatur in dem Grade vermindert, als es eben sowohl innerhalb als über dem Wasser mit Wassergas vermengt wird. Wird desshalb ein Wasser, welches z. B. mit Kohlensäuregas gesättigt ist, in einem Gasentwickelungsapparate (in welchem das über dem Wasser stehende Gas ebenfalls Kohlensäuregas ist) erhitzt und das Gas aufgefangen, so entweicht auf jeden Grad, um welchen die Wärme des Wassers erhöht wird, mehr Kohlensäuregas, als der Ausdehnung des Gases durch die erhöhte Temperatur entspricht, und ist das Wasser dem Kochpunkte nahe gekommen, so ist schon das meiste Gas entwichen. Das Wasser ist indess nun eben so wie zuvor mit Gas gesättigt, aber ein Gemenge von viel Wassergas mit sehr wenig Kohlensäuregas ersetzt nun das Kohlensäuregas. Wird das Erhitzen bis zum Kochen fortgesetzt, so führt endlich das Wassergas das Kohlensäuregas vollständig mit fort, und das Wasser enthält dann nur Wassergas. Die Capacität des Wassers für sein eigenes Gas ist unbekannt und schwer auszumitteln; dass es aber dasselbe in seine Zwischenräume wie andere Gase aufnimmt, geht daraus hervor, dass im entgegengesetzten Falle die Wirkung einer erhöhten Temperatur auf ein gashaltiges Wasser keine andere sein würde, als die, so viel Gas auszujagen, als dem durch die Wärme vergrösserten

Volumen des Gases entspricht; in Folge dessen ein Wasser, welches 100 Cubikzoll Kohlensäuregas bei 0° enthält, bei + 100° $37\frac{1}{2}$ Cubikzoll, bei 100° gemessen (oder $27\frac{1}{4}$ Cubikzoll, bei 0° gemessen) abgegeben haben, und das Uebrige in der Flüssigkeit zurückgeblieben sein würde.

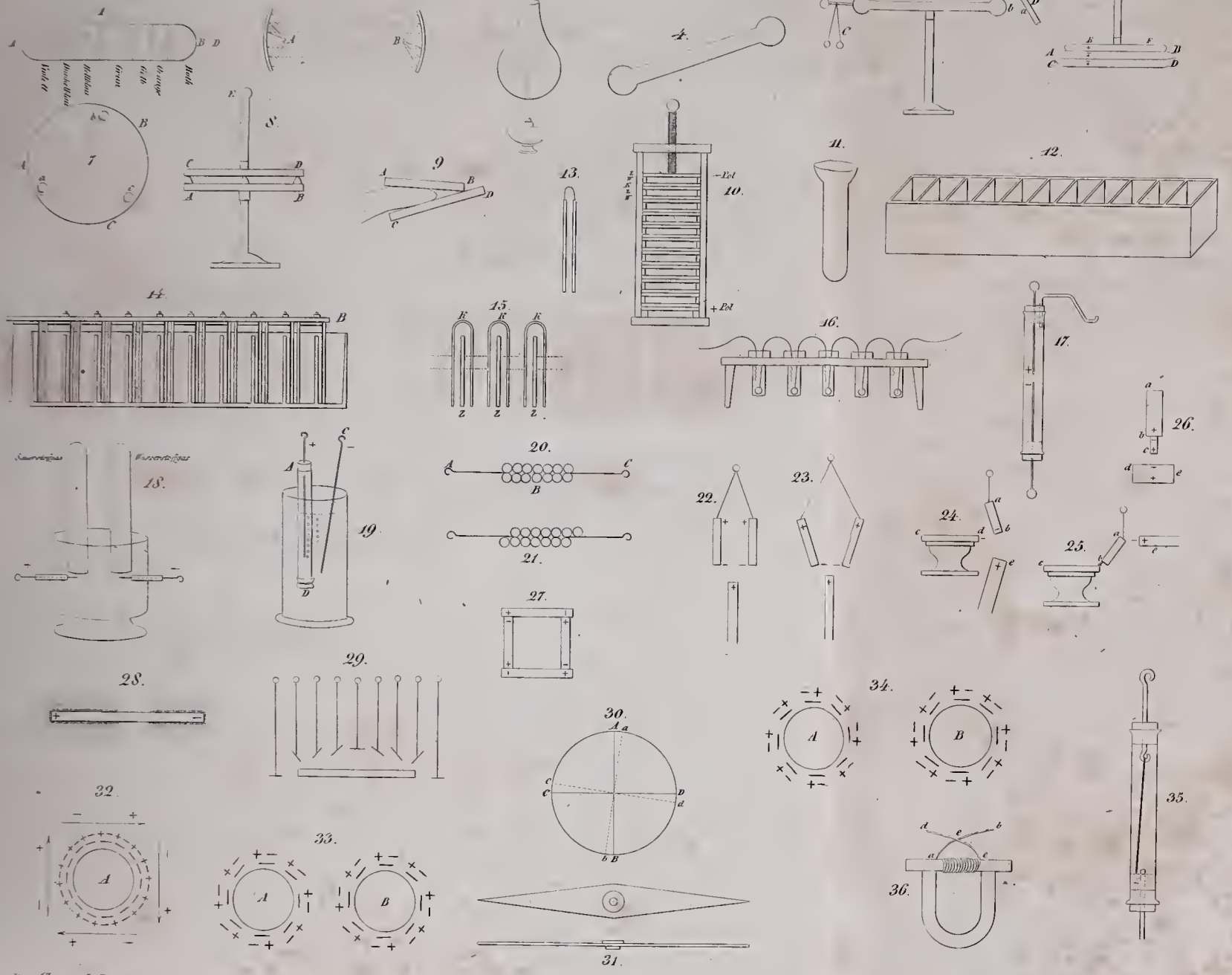
Das Wasser kann eben so wenig gleiche Mengen von zwei gemengten Gasarten aufnehmen, als wenn es mit jeder für sich umgeschüttelt wird; vielmehr beruht die Capacität desselben für Gasgemenge einzig und allein auf den verschiedenen Graden von Löslichkeit der Gase im Wasser und auf dem Verhältnisse, in welchem sie gemengt sind, ehe sie mit der Oberfläche des Wassers in Berührung kommen. Wenn man sich vorstellt, dass Wasser mit einem Gemenge in Berührung kommt, welches aus zwei Gasarten von gleicher Löslichkeit und gleichem Volumen besteht, so wird das Wasser von jedem dieser Gase halb so viel aufnehmen, als es von einem derselben allein aufgenommen haben würde, also von beiden zusammen ein eben so grosses Volumen, als sonst von einem einzigen derselben. Sind aber die Volumina der Gase verschieden, so bleiben auch die relativen Volumina der eingesogenen Gase hiernach proportional. War das eine dieser Gase doppelt so löslich, als das andere, so wird das Wasser von jenem nur $\frac{2}{3}$, von diesem aber nur $\frac{1}{3}$ der vollen Quantität einsaugen; und waren ungleiche Volumina der Gasarten mit einander gemengt, so werden die eingesogenen Mengen derselben ihrem relativen Volumen proportional sein.

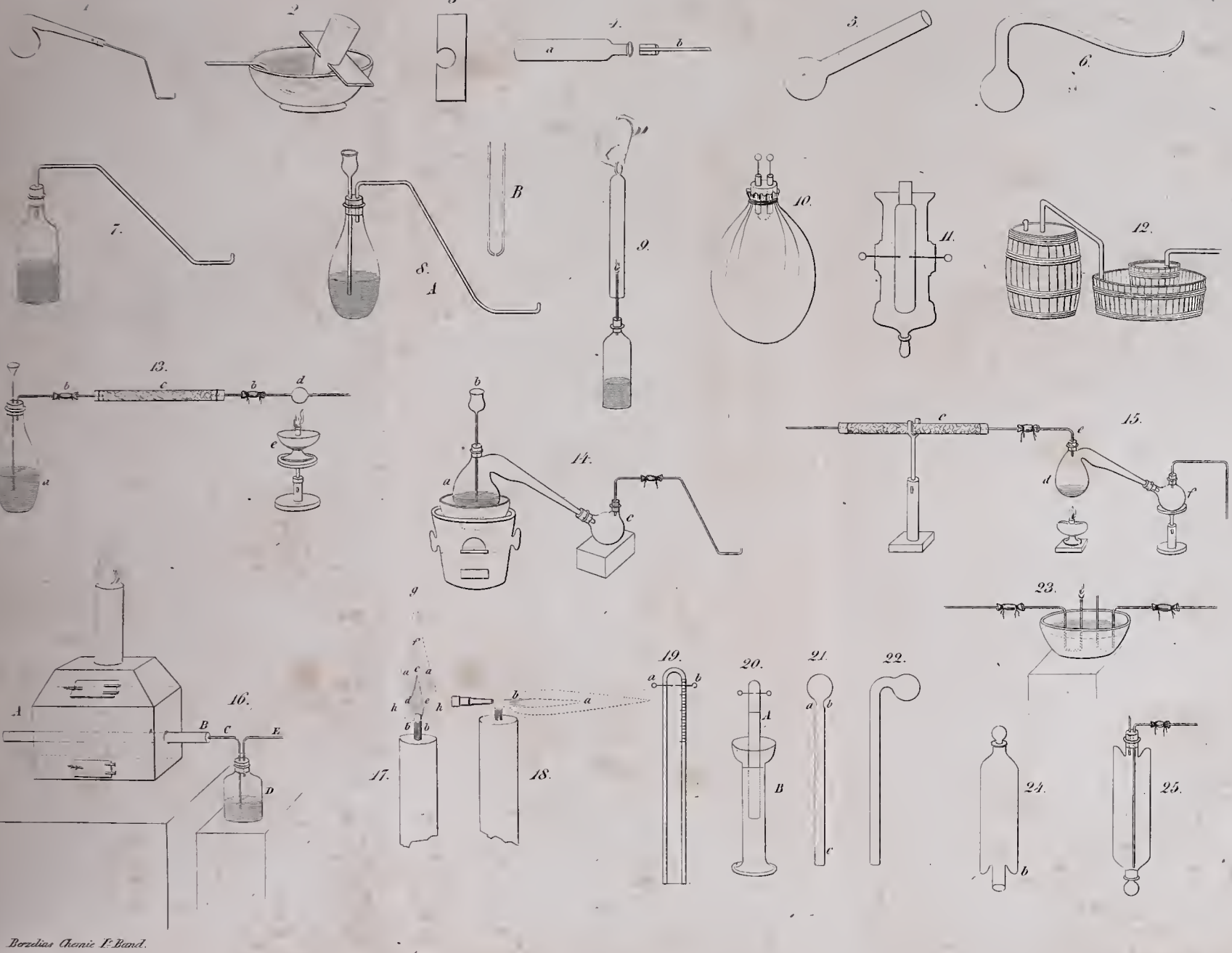
Kommt das Wasser mit mehr als zwei Gasarten in Berührung, so treten dieselben Gesetze ein; nur wird die Berechnung der relativen Verhältnisse der Gasmengen, welche von jedem Gase aufgenommen werden, verwickelter.

Alle Quellwasser, mit Ausnahme derjenigen, welche Schwefelwasserstoff, oder Eisen enthalten, alle fliessende Wasser, Meerwasser, Regen- und destillirtes Wasser enthalten eine gewisse Menge atmosphärischer Luft, welche nach Saussure 5 bis $5\frac{1}{4}$ Procent vom Volumen des Wassers ausmacht, und in welchem verhältnissmässig mehr Sauerstoff-, als Stickgas, im Vergleich gegen die gewöhnliche atmosphärische Luft, enthalten ist, weil das Sauerstoffgas im Wasser leichter löslich ist, als das Stickgas. Nach Gay-Lussac und Humboldt enthält die atmosphärische Luft, welche

durch das Kochen aus dem Wasser getrieben wird, von 31 bis 32,8 Procent Sauerstoffgas, so dass das Wasser 1,6 Procent seines Volumens Sauerstoffgas und 3,4 Procent Stickgas enthält. Stillstehende Wasser hingegen und solche, die man längere Zeit in Holzgefässen aufbewahrt, enthalten kein Sauerstoffgas, weil dasselbe, in dem Verhältnisse, wie es das Wasser einsaugt, von den darin faulenden Stoffen immer wieder verzehrt wird. Dagegen hat solches Wasser seinen vollen Gehalt an Stickgas, und wenn man es mit atmosphärischer Luft umschüttelt, so nimmt es aus dieser bloss das Sauerstoffgas auf, welches vollkommen absorbirt und gebunden wird, wenn man das Schütteln lange genug fortsetzt.

Druck von B. G. Teubner in Dresden.


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
Berzelius Chemie 1r Band.


1.
2.
3.
4.
a
b
5.
6.
7.
8.
A
B
9.
c
10.
11.
12.
13.
b
c
d
a
14.
15.
16.
A
B
C
E
D
17.
18.
19.
20.
21.
22.
23.
24.
25.

LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. J. BERZELIUS.

Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt

von

F. WOEHLER.

Vierte verbesserte Original-Auflage.

Mit königl. sächsischem Privilegium.

Zweiter Band.

Mit einer Kupfertafel.

Dresden und Leipzig,

in der Arnoldischen Buchhandlung.

1835.

Inhalt des zweiten Bandes.

Seite.

SAUERSTOFFSÆUREN UND OXYDE. 3

Wasserhaltige Säuren. 5
Sättigungscapacität der Säuren. 5

A. Sauerstoffsäuren mit einfachem Radikal.

1. Säuren des Schwefels.
Schwefelsäure. 6
Rauchende Schwefelsäure. 7
Wasserfreie Schwefelsäure. 8
Wasserhaltige Schwefelsäure. 12
Unterschwefelsäure. 23
Schweflige Säure. 25
Unterschweflige Säure. 30

2. Säuren und Oxyde des Stickstoffs.
Salpetersäure. 33
Salpetrige Säure. 43
Verbindung mit Schwefelsäure. 45
Verbindung mit Salpetersäure. 46
Stickstoffoxyd. 49
Stickstoffoxydul. 52

3. Säuren und Oxyd des Phosphors.
Phosphorsäure. 58
[a]Phosphorsäure. 59
[b]Phosphorsäure. 60
Phosphorige Säure. 66
Unterphosphorige Säure. 70
Phosphoroxyd. 71

4. Säuren und Oxyd des Chlors.
Bildung derselben. 73
Ueberchlorsäure. 74
Chlorsäure. 78
Chlorige Säure. 80
Chloroxyd. 84

5. Bromsäure. 86

6. Jodsäure. 87

7. Säuren und Oxyd des Kohlenstoffs.
Kohlensäure. 92

Seite.

Oxalsäure. 103
Chloroxalsäure. 110
Kohlenoxydgas. 112
Chlorkohlenoxydgas. 114
Chlorkohlenoxyd mit Chlor-Unterschwefliger Säure. 116

8. Borsäure. 117

9. Kieselsäure. 120
[a]Kieselsäure. 121
[b]Kieselsäure. 122

B. Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal. 125

1. Essigsäure. 128

2. Weinsäure. 135
Brenzweinsäuren. 138

3. Citronensäure. 142
Brenzcitronensäure. 147

4. Aepfelsäure. 149
Brenzäpfelsäuren. 154

5. Ameisensäure. 155

6. Bernsteinsäure. 158

7. Säuren des Cyans. 162
1. Cyansäure. 162
2. Knallsäure. 167
3. Cyanursäure. 172
4. Unlösliche Cyanursäure. 175

WASSERSTOFFSÆUREN. 177

A. Wasserstoffsäuren mit einfachem Radikal.

1. Chlorwasserstoffsäure. 180
Königswasser. 187

2. Bromwasserstoffsäure. 189
Verbind. mit Phosphorwasserstoff. 190

3. Jodwasserstoffsäure. 191
Verbind. mit Phosphorwasserstoff. 194

4. Fluorwasserstoffsäure. 196
Fluorbor. 203
Borfluorwasserstoffsäure. 204
Fluorkiesel. 206
Kieselfluorwasserstoffsäure. 208
Fluorkiesel und Borsäure. 211
Fluorwasserstoffsäure mit anderen Säuren. 212

5. Schwefelwasserstoffsäure. 212
Wasserstoffsupersulfür. 218
Kohlenschwefelwasserstoffsäure. 220

Seite.

B. Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal.

1. Cyanwasserstoffsäure. 222
2. Schwefelcyanwasserstoffsäure. 230
Schwefelcyan. 231
Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelwasserstoff. 235
3. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure. 237
Schwefelwasserstoffcyan. 238

METALLE.

Allgemeine Eigenschaften. 241
Eintheilung der Metalle. 248
Metalloxyde. 249
Hydrate. 251
Reduction der Oxyde. 252
Geschichte der Verbrennungstheorie. 258
Schwefelmetalle. 263
Salzbilder und Metalle. 269
Phosphormetalle. 269
Kohlenmetalle. 270
Wasserstoffmetalle. 270
Verbindungen der Metalle unter sich. 271
Vorkommen der Metalle in der Natur, ihre Gewinnung aus den Erzen, und Prüfung der Erze auf ihren Metallgehalt. 275
Sind die Metalle einfache Körper? 278

I. Abtheilung.

Elektropositive Metalle, deren Oxyde die Alkalien und Erden bilden.

Allgemeine Begriffe von Alkalien und Erden. 280
1. Kalium. 282
Atomgewicht. 294
Kaliumsuboxyd. 294
Kali. 294
Kalihydrat. 295
Kaliumsuperoxyd. 303
Schwefelkalium. 304
Phosphorkalium. 314
Kohlenkalium. 315
Borkalium. 315
Kieselkalium. 316
Kalium-Legirungen. 316
2. Natrium. 317
Atomgewicht. 318
Natron. 318

Seite.

Natronhydrat. 319
Natriumsuperoxyd. 321
Schwefelnatrium. 321
3. Lithium. 322
Atomgewicht. 322
Lithion. 322
Schwefellithium. 324
4. Ammonium. 325
Ammoniumamalgam. 326
Ammoniak. 328
Verhalten des Kaliums in Ammoniakgas. 338
Ueber die Natur des Ammoniums. 341
Atomgewicht des Ammoniums und Ammoniaks. 344
Ammoniaksalze. 445
Schwefelammonium. 348
5. Barium. 350
Atomgewicht. 351
Baryterde. 351
Bariumsuperoxyd. 355
Schwefelbarium. 356
Phosphorbarium. 358
6. Strontium. 358
Atomgewicht. 358
Strontianerde. 359
Strontiumsuperoxyd. 360
Schwefelstrontium. 360
7. Calcium. 361
Atomgewicht. 361
Kalkerde. 361
Calciumsuperoxyd. 365
Schwefelcalcium. 365
Phosphorcalcium. 367
8. Magnesium. 367
Atomgewicht. 368
Talkerde. 369
Schwefelmagnesium. 370
9. Aluminium. 371
Atomgewicht. 373
Thonerde. 374
Schwefelaluminium. 378
Phosphoraluminium. 379
10. Beryllium. 379
Atomgewicht. 380
Beryllerde. 380
Schwefelberyllium. 382
Phosphorberyllium. 383

Seite.

11. Yttrium. 383
Atomgewicht. 384
Yttererde. 384
Schwefelyttrium. 386
Phosphoryttrium. 386

12. Zirconium. 386
Atomgewicht. 389
Zirconerde. 389
Schwefel- und Kohlen-Zirconium. 394

13. Thorium. 395
Atomgewicht. 396
Thorerde. 396
Schwefel- und Phosphor-Thorium. 399

Nachträge. 400
Ueberjodsäure. 400
Brenzcitronensäure. 400

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Zweiter Band.

SAUERSTOFFSÆUREN UND OXYDE.

In dem vorhergehenden Theile haben wir gesehen, dass die Verbindungen der Metalloïde mit dem Sauerstoff elektronegative Körper bilden. Sie werden daher, mit Ausnahme weniger, Säuren genannt. Die Charaktere, welche veranlassen, einem oxydirten Körper den Namen Säure beizulegen, sind im Allgemeinen: saurer Geschmack und die Eigenschaft, verschiedene blaue Pflanzenfarben, wie z. B. von Lackmus, von Veilchen, in Roth umzuändern, welche Eigenschaft ein beständiger Begleiter des sauren Geschmackes ist. Die schwächeren und die in Wasser unauflöslichen Säuren schmecken oft nicht sauer, röthen aber die blaue Farbe von Lackmus, und den schwächsten, wie z. B. der Kieselsäure, fehlt auch diese Eigenschaft; sie erhalten aber dennoch den Namen Säure desshalb, weil sie die Eigenschaft haben, sich mit den Oxyden elektropositiver Metalle, d. h. mit Salzbasen, zu Salzen zu verbinden, welches diejenige Eigenschaft ist, wodurch hauptsächlich eine Säure charakterisirt wird. Aber aus diesem Gesichtspunkte können die Oxyde aller Metalloïde als Säuren betrachtet werden, nur mit Ausnahme von Phosphoroxyd, Chloroxyd und Kohlenoxyd, von welchen man noch keine Verbindungen mit Salzbasen kennen gelernt hat. Die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs können sich zwar unter gewissen Umständen mit Basen verbinden, allein diese Verbindungen sind so schwach, dass man diesen Oxyden den Namen Säure nicht gegeben hat, wiewohl sie ihn mit demselben Rechte verdienten, wie z. B. die Kieselsäure.

Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, dass mehrere der Metalloïde auch mit Wasserstoff Säuren geben, die also keinen Sauerstoff enthalten. Diese werde ich, nach den

Sauerstoffsäuren, besonders unter dem Namen Wasserstoffsäuren beschreiben, im Gegensatz vom Namen Sauerstoffsäuren, für diejenigen, welche Sauerstoff enthalten.

Die Sauerstoffsäuren werden in zwei Klassen getheilt: *a*) in solche, welche ein einfaches Radikal haben, und *b*) in solche, deren Radikal zusammengesetzt ist. Zu den ersteren gehören nicht allein alle diejenigen, welche aus einem Metalloïd und Sauerstoff bestehen, sondern auch die höheren Oxydationsstufen einiger Metalle, welche ich indess erst bei den Metallen beschreiben werde. Die Säuren mit zusammengesetztem Radikal hat man ebenfalls in zwei Klassen getheilt: *a*) in Säuren, deren Radikal nur aus zwei Elementen besteht, welche dann Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff und Stickstoff sind, und *b*) in Säuren, in welchen das Radikal drei Elemente enthält, die gewöhnlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind. Zu den ersteren dieser Säuren gehören diejenigen, welche im Pflanzenreiche gefunden werden, und zu den letzteren ein grosser Theil von denjenigen, welche dem Thierreiche angehören. Die Geschichte dieser Säuren gehört also eigentlich in die Chemie der organischen Natur, und die grössere Anzahl derselben soll auch erst in der organischen Chemie abgehandelt werden; indess kommen mehrere derselben so allgemein vor, und werden so oft bei chemischen Versuchen angewandt, dass ihre Kenntniss für das Studium der unorganischen Natur so unentbehrlich wird, dass ich, ohne Rücksicht auf ihre ursprüngliche Bildung in oder von organischen Körpern, dieselben hier abhandeln werde, in der Eigenschaft von Oxyden, deren Radikal von Verbindungen zwischen Metalloiden gebildet ist.

Sehr wenige stärkere Säuren können in isolirter Gestalt, das heisst, in einem solchen Zustande, erhalten werden, in dem sie nicht mit irgend einem andern Körper verbunden sind. Es ist diess nicht desshalb der Fall, dass nicht die meisten für sich bestehen könnten, sondern desshalb, weil wir nicht die Art entdeckt haben, sie in unverbundenem Zustande zu erhalten. Die meisten Säuren enthalten in dem Zustande, worin sie bei den Versuchen als Säuren angewandt werden, einen Antheil Wasser, welches wir nicht abscheiden können, ohne die Säuren mit einem andern Kör-

per zu verbinden. Dieses Wasser vermindert nicht die sauren Eigenschaften der Säuren, weil es von fast allen andern Körpern aus der Verbindung ausgetrieben wird; im Gegentheil, es erleichtert die Verbindungen, welche die Säure eingeht; denn absolut wasserfreie Körper wirken bei gewöhnlicher Temperatur der Luft selten oder gar nicht auf einander. Diese mit Wasser verbundenen Säuren nennen wir wasserhaltige. Um diesem Ausdrucke Bestimmtheit zu geben, muss ich bemerken, dass die mit Wasser vermengten Säuren wässrige oder verdünnte Säuren genannt werden, und dass nur die Verbindung der Basen mit Wasser, wovon ich später reden werde, den Namen Hydrate erhalten.

Wenn sich die Säuren mit Salzbasen zu Salzen verbinden, so nehmen sie immer eine bestimmte Menge der Basis auf, und diese Menge hängt immer von dem verschiedenen Sauerstoffgehalte der Basis ab, so dass, wenn z. B. Schwefelsäure mit mehreren verschiedenen Basen gesättigt wird, ein gleiches Gewicht Schwefelsäure eine ungleiche Menge von jeder dieser Basen aufnimmt; aber in jeder von diesen letzteren ist dieselbe Menge Sauerstoff enthalten. Um mit einem allgemeinen Ausdrucke die Menge von Basis zu bezeichnen, wodurch eine Säure gesättigt wird, wählen wir die Menge von Sauerstoff, die sich in den verschiedenen Basen befindet, wovon 100 Gewichtstheile einer Säure gesättigt werden, und nennen diese Zahl die Sättigungscapacität einer Säure. So z. B. sind in der Menge einer jeden Basis, welche erforderlich ist, um mit 100 Theilen Schwefelsäure ein gesättigtes oder ein sogenanntes neutrales Salz zu bilden, 19,96 Th. Sauerstoff enthalten; für 100 Th. Salpetersäure werden in der Basis 14,75 Th. Sauerstoff erfordert. Wir sagen dann, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist 19,96 und die der Salpetersäure 14,75. Das Wasser in den wasserhaltigen Säuren folgt demselben Gesetze, so dass z. B. 100 Th. wasserfreie Schwefelsäure, um wasserhaltig zu werden, 22,45 Th. Wasser aufnehmen, dessen Sauerstoff 19,96 ist.

Ich werde nun in dem Folgenden die Beschreibung der Oxyde eines jeden Metalloïdes mit seinem höchsten Oxydationsgrade anfangen, weil dieser, mit wenigen Ausnahmen, am gewöhnlichsten vorkommt.

A. Säuren mit einfachem Radikal.

I. Säuren des Schwefels.

1. Schwefelsäure.

Diese Säure, merkwürdig sowohl wegen ihrer starken Verwandtschaften, worin sie, mit wenigen Ausnahmen, alle andern übertrifft, als auch wegen ihrer allgemein verbreiteten Anwendung in Fabriken und Künsten, ist schon seit Alters her bekannt, und kommt in der Natur vor, frei, wiewohl äusserst selten, in Wasseransammlungen bei einigen Vulcanen, aber sehr häufig verbunden mit andern Oxyden zu schwefelsauren Salzen, z. B. als Gips, Vitriol, Alaun u. m. a.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass sich der Schwefel bei der Verbrennung in der Luft oder in Sauerstoffgas nicht höher als bis zu schwefliger Säure oxydirt. Die Schwefelsäure kann also nicht unmittelbar durch Verbrennung gebildet werden. Indessen hat man gefunden, dass Schwefligsäuregas, durch Verbrennung entstanden, auf Kosten der Luft bis zu Schwefelsäure oxydirt werden kann, dadurch, dass man, bei einer etwas erhöhten Temperatur, ein Gemenge von Schwefligsäuregas und Luft mit Platinschwamm oder sonst fein vertheiltem Platin in Berührung bringt. Peregrine Phillips, welcher zuerst diese Beobachtung machte, hat darauf eine Gewinnungsweise der Schwefelsäure im Grossen gegründet, die darin besteht, dass Schwefel, oder auch Schwefelkies, eine allgemein vorkommende Verbindung von Schwefel mit Eisen, verbrannt, und das dadurch entstandene Schwefligsäuregas, mit einem Ueberschuss von Luft gemengt, vermittelst einer Luftpumpe durch eine mit Platinschwamm oder aufgewickeltem feinen Platindrath gefüllte Röhre von Porzellan oder Platin getrieben wird. Die mit Stickgas gemengten Dämpfe der gebildeten Schwefelsäure werden durch ein hohes und schmales, inwendig mit Blei ausgefüttertes Gefäss geleitet, worin sich eine Menge Quarzstücke befinden, die durch einen oben hineingeleiteten, und durch eine siebförmig durchlöcherte Bleischeibe zertheilten Wasserstrahl beständig nass erhalten werden. Das abfliessende, säurehaltige Wasser wird wieder von Neuem oben hinein

gepumpt und so lange in dieser Circulation erhalten, bis es so viel Säure enthält, dass sie auf die weiter unten zu beschreibende Art concentrirt werden kann. — Diese Gewinnungsart ist noch zu wenig in Ausführung gebracht, als dass sie in Betreff der Vortheilhaftigkeit bei ihrer Anwendung im Grossen ein sicheres Resultat hätte geben können. Inzwischen ist sie in wissenschaftlicher Hinsicht so merkwürdig, dass sie hier erwähnt zu werden verdient. Ich werde nun die bisher üblichen, gewöhnlichen Methoden der Schwefelsäure-Gewinnung etwas ausführlicher beschreiben.

Die Schwefelsäure wird auf zwei verschiedene Arten bereitet, und nach diesen Bereitungsarten in zwei verschiedenen Modificationen erhalten, welche im Handel unter den Namen rauchende und englische Schwefelsäure bekannt sind. Die erstere wird durch Destillation von Eisenvitriol und die letztere durch Verbrennung von Schwefel bereitet.

Rauchende Schwefelsäure, bekannt auch unter dem Namen Nordhäuser Vitriolöl, weil sie früher fast ausschliesslich zu Nordhausen in Sachsen fabricirt wurde. Um sie zu bereiten, wird der Eisenvitriol zuerst in einem Calcinirofen erhitzt, wobei er den grössten Theil seines Krystallwassers verliert, und sich das Eisenoxydul auf Kosten der Luft in Eisenoxyd verwandelt. Er wird hierauf in Retorten oder weite cylindrische Gefässe von Steingut gebracht, in welchen er langsam bis zum Weissglühen erhitzt wird. Die Schwefelsäure verlässt dann das Eisenoxyd, und wird in einer, an der Retorte angebrachten Vorlage von Glas oder Steingut aufgefangen. Die Heizung wird so lange fortgesetzt, als noch Schwefelsäure überdestillirt.

Die erhaltene Säure ist dunkel an Farbe. Ihr spec. Gewicht ist von 1,89 bis 1,9. In Berührung mit der Luft stösst sie einen weissen Rauch aus. Die Ursache der rauchenden Eigenschaft besteht darin, dass sie zwei verschiedene Modificationen von Schwefelsäure enthält, von denen die eine sehr flüchtig ist, und in die Luft zu entweichen strebt, sich mit dem Wassergase derselben condensirt, und den sichtbaren Rauch bildet. Diese Modification ist wasserfreie Schwefelsäure, die mit keinem andern Körper verbunden ist. Die andere Modification hingegen ist wasserhaltige Schwefelsäure, deren Wassergehalt theils von dem Wasser herrührt, das

der Vitriol beim Glühen noch zurückgehalten hat, theils von dem, das er aus der Luft angezogen hat, ehe er destillirt wurde.

Wasserfreie Schwefelsäure. Man erhält dieselbe, wenn man rauchende Schwefelsäure gelinde in einer Retorte erhitzt, die mit einer reinen und sehr trockenen Vorlage versehen sein muss, die man kalt erhält. Man hat hierzu nur eine sehr gelinde Hitze nöthig, und am besten geschieht die Operation auf einer Sandkapelle. Im Anfange sieht man einen Rauch von der Mündung der Retorte kommen und in die Vorlage niederfallen. Dieser Rauch wird durch die Feuchtigkeit gebildet, die in der Luft der Vorlage enthalten ist. Es kommen darauf klare Tropfen, die, wenn die Temperatur der Vorlage unter + 18° erhalten wird, zu einem Haufwerk von kleinen farbenlosen Krystallen gestehen. Nach den Versuchen von Döbereiner und Magnus kann die wasserfreie Schwefelsäure auch gebildet werden, wenn man ein wohlgetrocknetes Gemenge von 2 Volumentheilen Schwefligsäuregas und 1 Volumenth. Sauerstoffgas oder 5 Volumenth. atmosph. Luft durch eine mit Platinschwamm gefüllte glühende Röhre von Porzellan oder Platin in eine abgekühlte Vorlage treibt, worin sich die gebildete Säure condensiren kann.

Die krystallisirte, wasserfreie Schwefelsäure ist weiss, seideglänzend wie Asbest; sie ist zähe und schwer zu durchschneiden, und kann zwischen den trockenen Fingern wie Wachs gerollt werden, ohne sie anzugreifen. An der Luft stösst sie einen sehr dicken, undurchsichtigen und sauer riechenden Rauch aus. Ueber + 18° bleibt sie flüssig, und bei + 20° ist ihr spec. Gewicht nach Bussy 1,97. Wenn sie einmal erstarrt ist, kann sie nicht ohne besondere Vorsichtsmaassregeln geschmolzen werden, weil die Temperatur, bei welcher sie verfliegt, so unbedeutend höher ist, als die, bei welcher sie schmilzt, dass die Masse leicht übersprudelt und aus dem Gefässe geschleudert wird. Die beste Art, sie flüssig zu erhalten, ist die, sie in einer wohl verschlossenen Flasche an einen + 25° warmen Ort zu stellen, wo sie dann allmählig flüssig wird. Bei einer etwas erhöhten, aber noch nicht bestimmten Temperatur kommt sie in's Kochen und wird in Gas verwandelt. Dieses ist farblos.

Weder das Gas noch die krystallisirte Säure verändert die Farbe eines Lackmuspapiers, das man durch Wärme getrocknet hat, so dass es alle hygroskopische Feuchtigkeit verloren hat. Diess kommt indessen nicht davon her, dass der Säure die Eigenschaft fehlt, das Lackmuspapier zu röthen, sondern davon, dass zwischen wasserfreien Körpern selten eine chemische Wirksamkeit stattfindet. Kommt Phosphor mit dieser Säure in Berührung, so entzündet er sich nach einigen Augenblicken und brennt auf Kosten der Schwefelsäure mit einem dicken Rauche, wobei wasserfreie Phosphorsäure und reducirter Schwefel sich auf der innern Seite des Gefässes absetzen. Mit Schwefel verbindet sich die wasserfreie Säure zu braunen, grünen und blauen Verbindungen, von denen ich noch bei der niedrigsten Säure des Schwefels reden werde. Ferner verbindet sie sich, nach Wach, mit Jod, und bildet damit eine braune zähe Masse, die, bei ungefähr 10 Th. Säure auf 1 Th. Jod, schön grün und krystallinisch wird. Diese Substanz bleibt bis zu + 30° flüssig. Der Zusatz einer kleinen Menge Jod's färbt die Flüssigkeit tief blau. Durch Destillation kann man die Schwefelsäure vom Jod wieder trennen, ohne dass sich letzteres dabei zu oxydiren scheint. — Wird die wasserfreie Schwefelsäure in Gasform durch glühende Porzellanröhren geleitet, so zersetzt sie sich in Sauerstoffgas und in Schwefligsäuregas, deren Volumina sich wie 1 : 2 verhalten. Wird kaustische Kalkerde oder Baryterde im Gase dieser Säure erhitzt, so entzündet sich die Erde und brennt einige Augenblicke, das Gas der Säure wird absorbirt, und die Produkte sind schwefelsaure Kalkerde oder schwefelsaure Baryterde.

Die wasserfreie Schwefelsäure hat eine so starke Verwandtschaft zum Wasser, dass, wenn sie in kleinen Mengen in Wasser geworfen wird, in Folge der durch die Vereinigung erzeugten Hitze, ein Zischen entsteht, wie von einem glühenden Eisen. Mischt man ein oder einige Quentchen von dieser Säure mit der Menge Wassers, die gerade hinreicht, um wasserhaltige Säure zu bilden, so verbinden sie sich mit einer Feuererscheinung, die Säure wird plötzlich in Dämpfe verwandelt, und das Gefäss wird mit einer Explosion zertrümmert. Das Produkt dieser Verbindung ist wasserhaltige Schwefelsäure, und es bildet sich dabei kein be-

ständig gasförmiger Körper. Es ist dieselbe wasserhaltige Säure, welche in der Retorte zurückbleibt, nachdem die wasserfreie abdestillirt ist, oder welche entsteht, wenn die rauchende Säure allmählig die Feuchtigkeit der Luft an sich zu ziehen Gelegenheit gehabt, und dadurch aufgehört hat, rauchend zu sein.

Eine recht rauchende Schwefelsäure kann nahe $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts wasserfreie Schwefelsäure geben; sie ist aber oft von verschiedenem Gehalt, je nachdem der Vitriol mehr oder weniger gut zur Destillation vorbereitet war. Diese Säure hat eine eigene Anwendung, wozu die wasserhaltige nicht mit gleichem Vortheile gebraucht werden kann, nämlich zur Auflösung von Indigo für die Art von Färbung der Wolle, welche den Namen sächsisches Blau erhalten hat. Sie steht höher im Preise als die englische Säure, weil die Bereitungsunkosten grösser sind. Man hat sie kürzlich auf die Weise zu bereiten angefangen, dass die Dämpfe aus Vitriol, welcher gebrannt wird, in Schwefelsäure aufgefangen werden, welche man zuvor in die Vorlage vorgeschlagen hat. Aber es ist klar, dass man auf diese Weise nur rauchende Schwefelsäure erhält, welche mit englischer verdünnt ist.

Wenn man keine Gelegenheit hat, sich zur Bereitung der wasserfreien Säure rauchende Schwefelsäure zu verschaffen, so kann man jene durch Destillation von solchen schwefelsauren Salzen erhalten, welche ihre Säure leicht fahren lassen; aber auch nur von diesen, denn wenn eine sehr hohe Temperatur zur Austreibung der Säure nöthig ist, so wird sie in Schwefligsäuregas und in Sauerstoffgas zersetzt. Zu diesem Endzwecke bedient man sich am vortheilhaftesten entweder des sauren schwefelsauren Natrons oder des schwefelsauren Eisenoxyds. Man vermischt 3 Th. frisch geglühten (wasserfreien) schwefelsauren Natrons mit 2 Th. concentrirter wasserhaltiger oder englischer Schwefelsäure, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, bis beim anfangenden Glühen das Kochen, welches vom Entweichen des Wassers herrührte, aufgehört hat. Man lässt die Masse erkalten, zerschlägt das Salz, bringt es hierauf sogleich in eine Porzellanretorte, in welcher es bei Glühhitze destillirt wird, und fängt die übergehende Säure in einer Vorlage von Glas auf, welche mit Eis kalt erhalten wird.

Die übergehende Säure hat gewöhnlich eine dunkle Farbe und gestehet in der Vorlage. Die dunkle Farbe scheint indess nur zufällig von zersetztem Staube herzurühren. Aus schwefelsaurem Eisenoxyd erhält man sie fast mit gleichem Vortheil auf folgende Weise: Fein gepulvertes Eisenoxyd (Braunroth, *Colcothar vitrioli*) wird in einem Tiegel mit concentrirter englischer Schwefelsäure zu einem dünnen Breie vermischt. Die Masse wird gelinde erhitzt, wobei sich die Säure und das Oxyd zu einem Salzklumpen verbinden, welcher dann noch in einer, zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure gerade hinreichenden, Temperatur so lange gehalten wird, als sich noch Dämpfe davon zeigen. Die Hitze darf dabei nicht bis zum Glühen steigen. Man lässt hierauf das Salz erkalten, zerschlägt es, und schüttet es in eine Porzellanretorte, welche man so lange der Glühhitze aussetzt, als noch Schwefelsäure übergeht.

Die Säure, welche man auf eine von diesen Arten erhält, ist nicht vollkommen wasserfrei. Es ist wahrscheinlich, dass sich die wasserfreie nicht ohne die Gegenwart einer gewissen Portion wasserhaltiger Säure bei der Temperatur erhalten kann, welche zur Austreibung der Säure erforderlich ist. Wenn diese Säure erstarrt, so bildet sie blättrige und spröde, nicht zähe Krystalle, welche denen der vollkommen wasserfreien Säure nicht gleichen. Es scheint mir sehr wahrscheinlich, dass sie aus einer wasserhaltigen Säure bestehen, welche nur halb so viel Wasser enthält, als die gewöhnliche, und dass sie folglich den sauren Salzen entsprechen, welche die Schwefelsäure mit den Alkalien bildet. Wird sie bei einer sehr gelinden Wärme destillirt, so wird sie so zersetzt, dass wasserfreie Schwefelsäure übergeht, und gewöhnliche wasserhaltige Säure in der Retorte zurückbleibt.

Die wasserfreie Schwefelsäure war lange bekannt, ohne dass man eigentlich wusste, was sie war. Fourcroy, welcher bisweilen Thatsachen zur Unterstützung seiner Erklärungen erdichtet zu haben scheint, gab an, dass sie eine Verbindung von Schwefelsäure und schwefliger Säure sei, und dass er sie durch künstliche Verbindung dieser beiden hervorgebracht habe. Man hielt diese Erklärung lange für richtig, bis Bucholz, welcher zur Bereitung einer Indigo-Auflösung Fourcroy's Methode, diese Säure hervorzubrin-

gen, prüfte, die Angabe als unrichtig befand. Vogel, in Baireuth, zeigte hierauf durch gut angestellte Versuche, dass der rauchende Theil des Nordhäuser Vitriolöls, in Verbindung mit Wasser, gewöhnliche Schwefelsäure, und mit Salzbasen, gewöhnliche schwefelsaure Salze gebe. Obgleich Vogel's Versuche die Natur der rauchenden Säure auf eine Art kennen lehrten, welche keinen Zweifel mehr übrig liess, so zog er doch nicht selbst das richtige Resultat daraus, sondern wurde durch Winterl's Ideen verleitet, den Unterschied zwischen dieser und der gewöhnlichen Säure in Etwas zu suchen, was Winterl höhere Begeistung bei der rauchenden nannte. Döbereiner zeigte hierauf, dass die rauchende Säure mit Basen dieselbe Menge Salz liefere, welche sich der Rechnung nach ergeben muss, wenn man sie als wasserfrei annimmt, und 10 Jahre später, nachdem dieser Gegenstand schon völlig in's Reine gebracht war, wurde seine Ausmittelung wieder im Jahre 1823 als Gegenstand einer Preisfrage von der *Société de Pharmacie* zu Paris aufgegeben, welches zur Entstehung einer guten Arbeit darüber, von Bussy, Veranlassung gab, deren Resultat aber der Hauptsache nach dasselbe war, welches man schon zuvor wusste.

Wasserhaltige Schwefelsäure, oder *Englische Schwefelsäure*, so genannt, weil ihre Bereitungsmethode zuerst in England erfunden und im Grossen ausgeführt wurde*), wiewohl sie nun auf dieselbe Weise in allen Ländern gewonnen wird. Diese Schwefelsäure wird durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten der Luft bereitet; da sich aber dabei der Schwefel nicht höher, als bis zu schwefliger Säure oxydirt, so muss man dafür sorgen, dass sich gleichzeitig ein Körper entwickele, welcher die schweflige Säure bestimmt, sich zu Schwefelsäure zu oxydiren. Ein solcher Körper ist das Stickoxydgas. Wenn dieses in Berührung mit der Luft kommt, so verwandelt es sich auf Kosten derselben zu salpetriger Säure, welche mit der Feuchtigkeit der Luft zu Dämpfen von wasserhaltiger salpetriger Säure wird. Von diesen Dämpfen wird das Schwefligsäuregas condensirt, welches der salpetrigen Säure zugleich den Sauerstoff,

*) Dr. Roebuck legte in Schottland die erste Bleikammer an.

welchen es zur Umwandlung in Schwefelsäure bedarf, und das Wasser entzieht, welches nöthig ist, um diese in wasserhaltige Schwefelsäure zu verwandeln, während die salpetrige Säure wieder zu Stickoxydgas wird, welches von Neuem dieselben Wirkungen auf andere Antheile Schwefligsäuregases und feuchter Luft ausübt.

Die Operation wird in Kammern vorgenommen, welche inwendig wasserdicht mit Platten von Blei bekleidet sind, und auf deren Boden man einige Zoll hoch Wasser gegossen hat, um stets die Luft im Maximum von Feuchtigkeit zu erhalten. Der Schwefel wird entweder auf einer Platte innerhalb der Kammer selbst, oder in einem darunter gestellten Ofen verbrannt, dessen Schornstein in die Kammer führt. Die Bildung von Stickoxydgas oder von salpetriger Säure ist das Kostbarste und Schwierigste bei dieser Operation, und ist desshalb, um mit den geringsten Kosten bewirkt werden zu können, auf vielfache Weise versucht worden. Die einfachste und am meisten angewandte war endlich die, dass man den Schwefel mit $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{9}$ grob gestossenen salpetersauren Kali's vermischte; ein Theil des Schwefels verbrennt dabei auf Kosten des Salpeters zu Schwefelsäure und verbindet sich mit dessen Kali. Dieser Theil vom Schwefel geht verloren, weil er als schwefelsaures Kali im Ofen oder auf der Platte liegen bleibt. Bei dieser Zersetzung der Salpetersäure im Salpeter entsteht Stickoxydgas, welches sich, mit Schwefligsäuregas gemengt, in der feuchten Luft der Kammer verbreitet, und hier entsteht nun die höhere Oxydation der schwefligen Säure, deren ich oben erwähnt habe. Humphry Davy hat gezeigt, dass, wenn bei dieser Gelegenheit die Luft aller Feuchtigkeit beraubt ist, die trockenen Gase nicht auf einander wirken. Das Stickoxydgas verwandelt sich wohl in salpetrige Säure, aber das Schwefligsäuregas zersetzt es nicht eher, als bis Wasser hinzukommt, so dass es hier die Verwandtschaft der schwefligen Säure zum Sauerstoffe, addirt zur Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, ist, welche die Zersetzung der salpetrigen Säure bestimmt. Die Schwefelsäure, welche gebildet wird, condensirt sich sogleich in kleinen Tropfen, welche in das Wasser auf dem Boden der Kammer fallen, das davon sauer wird. Nachdem auf diese Weise aller Sauerstoff in der Luft verzehrt ist, bleibt ein Gemenge von

Stickoxydgas und Stickgas zurück, welches aus der Kammer herausgelassen werden muss, und wovon man das Stickoxydgas verloren gehen lassen muss, weil es wegen der Beimengung des Stickgases unanwendbar ist. Nachdem die Luft in der Kammer umgewechselt worden ist, wird die Operation fortgesetzt.

Bisweilen gebraucht man zwei längliche Kammern hinter einander, und lässt die Luft, das schwefligsaure und das salpetrigsaure Gas auf einmal und in einem gleichmässig fortfahrenden Strome, welcher durch den beim Verbrennen des Schwefels entstehenden Luftzug unterhalten wird, hindurchstreichen. Wenn die Luft aus der letzten Kammer heraustritt, so hat sie alle Schwefelsäure verloren, indem diese vom Wasser der Kammer aufgenommen worden ist.

Wird das Stickoxydgas durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten von salpetersaurem Kali bereitet, so scheint viel Salpeter auf solche Weise zersetzt zu werden, dass Stickgas entwickelt wird, denn oft ist das Resultat von gleichen Materien veränderlich und es geht mehr Salpeter darauf, als zur Entwickelung derjenigen Menge Stickoxydgases nöthig ist, welche zu einer schnellen Bildung von Schwefelsäure erforderlich ist. Man hat desshalb auf verschiedene andere Arten Stickoxydgas oder salpetrige Säure hervorzubringen gesucht. Z. B. man bringt ein Gemenge von Eisenvitriol, der von einem grossen Theile seines Krystallwassers befreit, aber nicht höher oxydirt ist, und Salpeter in ein cylindrisches Gefäss von Gusseisen, dessen Grösse sich nach der der Kammer richtet, und entwickelt durch Feuerung die Salpetersäure daraus. Beim Austausche der Bestandtheile dieser beiden Salze entsteht salpetersaures Eisenoxydul, welches sogleich auf die Art zersetzt wird, dass sich das Eisenoxydul zu Oxyd verwandelt, und die Salpetersäure einem grossen Theile nach zu Stickoxydgas und salpetriger Säure reducirt wird, und in dieser Gestalt in die Kammer gelangt. Damit sich die salpetrige Säure nicht sogleich condensire, ehe sie sich einigermaassen gleichförmig in dem Gemenge von Schwefligsäuregas und atmosphärischer Luft, welches die Kammer zuvor enthält, hat verbreiten können, so hat man kein Wasser in der Kammer, sondern treibt, nachdem sich die Gase mit einander vermischt haben, wozu man ihnen

einige Stunden Zeit lässt, eine bestimmte Menge Wasser in Dampfgestalt aus einem kleinen Dampfkessel hinein, worin es mit grosser Heftigkeit kochen muss, damit sich die Wasserdämpfe schnell überall verbreiten können. Einige Augenblicke nachher kann man hören, wie die Schwefelsäure in Tropfen in der Kammer herunter regnet. Eine andere Art, zu diesem Endzwecke Stickoxydgas zu erhalten, ist, dass man in einer Glasretorte braunen Syrup mit gewöhnlicher Salpetersäure (Scheidewasser) zusammen kocht, und das sich dabei erzeugende Stickoxydgas durch eine Röhre in die Kammer leitet; in der Retorte bildet sich, durch Zersetzung des Zuckers, Oxalsäure, welche einen Handelsartikel ausmacht, und die Kosten des Scheidewassers und des Syrups bezahlt.

Das schwefelsäurehaltige Wasser, welches sich auf dem Boden der Bleikammer findet, wird unter Fortsetzung der Operation immer reicher an Säure, und erhält danach ein grösseres specifisches Gewicht. Wenn es ein specifisches Gewicht von 1,15 bis 1,2 erlangt hat; so wird es in einen Bleikessel abgezapft, worin es gekocht wird, bis es ungefähr 1,5 spec. Gewicht bekommt. Das Wasser ist nämlich flüchtiger, als die wasserhaltige Säure, und verdunstet desshalb mit Hinterlassung der Säure; um aber alles Wasser wegzuschaffen, welches auf diese Weise abgeschieden werden kann, ist eine höhere Temperatur erforderlich, als das Blei ertragen kann, wesshalb dann die Säure in grosse Retorten von Glas oder in Destillirkessel von Platin gezapft und darin weiter erhitzt wird, und so lange, als noch Wasser überdestillirt. Dieses Wasser ist schwach säuerlich und wird aufbewahrt, um als Wasser in der Kammer benutzt zu werden. Die concentrirte Säure lässt man dann erkalten, und zapft sie in grosse Gefässe von Glas oder Fayence, die man *Dame-Jeanne* nennt, und mit Pfropfen von Fayence, die durch geschmolzenen Schwefel befestigt und darüber überbunden werden, um die Abstossung des Schwefels zu verhindern, verschlossen sind. Diese Gefässe werden, mit Stroh umgeben, in Körben verwahrt; denn im Falle sie zerbrechen, zerstört die ausfliessende Säure Alles, was sie trifft.

Die auf diese Weise bereitete, im Handel vorkommende,

sogenannte englische Schwefelsäure ist nun wasserhaltige Schwefelsäure, welche von allem Ueberschusse an Wasser befreit ist, und deren specifisches Gewicht bei + 12° 1,85 sein muss. Sie enthält indess verschiedene fremde Materien, welche theils von dem Wasser herrühren, welches auf den Boden der Kammer gegossen wird, theils aus schwefelsaurem Blei bestehen, das von der Bekleidung der Kammer aufgenommen ist, und theils aus saurem schwefelsaurem Kali, welches daher stammt, dass, bei Verbrennung des Schwefels mit Salpeter, Theile des Salzes entweder umhergeworfen oder von dem Dampfe mit fortgerissen werden. Diese Unreinigkeiten belaufen sich bisweilen bis auf $2\frac{1}{2}$ bis 3 Procent vom Gewichte der Säure. Eine durch das Kalisalz verunreinigte Schwefelsäure kann durch gehöriges Einkochen bis zu 1,9 spec. Gewicht erhalten, welches dann eine sehr verunreinigte Säure anzeigt. Die Nordhäuser Schwefelsäure enthält etwas schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Eisenoxyd. Von allen diesen muss die Säure durch Destillation befreit werden. Diese Operation ist schwer richtig zu bewerkstelligen, weil zur Destillation der Säure eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, und weil in dem Grade, als die Säure übergeht, die aufgelösten Materien zu Boden fallen, wodurch ein stossweises Kochen entsteht, das entweder die Retorte mechanisch zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zersprengt, indem bei jedem Stosse eine Menge heisser Dämpfe mit Heftigkeit übergetrieben werden. Diesen Uebelständen kann indessen vorgebeugt werden, wenn man die Operation so einrichtet, dass der Boden der Retorte nicht erhitzt, sondern dass die Destillation mittelst von den Seiten und von oben angebrachter Wärme bewirkt wird, wodurch die Destillation sowohl stark als sicher vor sich geht. Was die Einzelnheiten bei dieser Operation betrifft, so verweise ich auf den Artikel: Destillation, im letzten Theile. Gay-Lussac schreibt vor, einen zusammengewickelten Platindrath in die Retorte zu legen, wobei sich die Säure von diesem aus in Dämpfe verwandelt; diess dauert aber nur eine Zeit lang, und sobald sich das schwefelsaure Bleioxyd gefällt hat, so entsteht wieder das stossende Kochen und die Gefahr, sowohl die Gefässe, als die Säure zu verlieren.

Die

Die Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht ist eine klare, farblose, ölartige Flüssigkeit, die man ehemals Vitriolöl oder Vitriolsäure nannte. Sie gehört zu den wenigst flüchtigen Flüssigkeiten, und kocht erst bei + 326°. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass eine wasserhaltigere Säure, d. h. die ein geringeres specifisches Gewicht besitzt, bei einer um so niedrigeren Temperatur kocht, je mehr sie Wasser enthält, und dass dabei nur Wasserdämpfe entweichen, während beim Kochen der concentrirten Säure diese selbst in Dämpfen aufsteigt. Das beim Kochen gebildete Gas verdichtet sich leicht zu einem dicken, weissen und schweren Rauche, welcher sauer riecht und leicht zum Husten reizt. Die Nordhäuser rauchende Säure erstarrt bei — 12° zu einer, aus kleinen Krystallnadeln zusammengesetzten Masse. Die gewöhnliche wasserhaltige Säure erstarrt erst bei — 34°, und bildet dann oft regelmässige, plattgedrückte sechsseitige Prismen.

Die Schwefelsäure hat eine starke Verwandtschaft zum Wasser, so dass sie, in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht, und dabei an Gewicht und Umfang zunimmt, aber auch zugleich verdünnt wird. Mischt man dieselbe mit Wasser, so entsteht Wärme, und zwar in einem solchen Grade, dass die Vermischung mit einer gewissen Vorsichtigkeit gemacht werden muss, wenn nicht die Flüssigkeit zum Theil mit Explosion umhergeschleudert, oder das Gefäss, wenn es von Glas ist, zersprengt werden soll. Man muss daher nicht das Wasser zur Säure, sondern diese zum Wasser giessen. Am besten geschieht diess, wenn man das Wasser in eine wirbelnde Bewegung versetzt, und dann die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingiesst, damit die Vereinigung der Säure mit dem Wasser nicht am Glase selbst, sondern mitten in der Flüssigkeit vor sich geht, auch die concentrirte Säure keine Zeit behält, zu Boden zu sinken. Sonst pflegt man auch dem Wasser kleinere Quantitäten Schwefelsäure auf einmal zuzusetzen und das Gemisch jedesmal eine Weile umzuschütteln.

Mischt man einen Theil Schnee mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 0°, so wird die Temperatur der Mischung + 100°. Lässt man diese nachher bis auf 0° erkalten, und

mengt sie dann mit dreimal so viel Schnee, so entstehen 20° bis 25° Kälte. Die Ursache davon ist, dass die Säure zuerst Wasser chemisch als Krystallwasser bindet, und dass dabei, wie bei allen chemischen Verbindungen, eine Quantität Wärme entwickelt wird, dass aber nachher, wenn man der erkalteten Säure noch mehr Schnee zusetzt, dieser von der flüssigen Säure aufgelöst wird, und von ihr Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüssig zu werden, ganz so, wie es der Fall ist, wenn Salze durch Lösung im Wasser geschmolzen werden.

Bei Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wird das Volumen des Gemisches, nach dem Abkühlen, kleiner, als das Volumen von beiden zusammengenommen vorher war. Gleiche Theile Säure und Wasser, gemischt und zu ihrer ursprünglichen Temperatur abgekühlt, verlieren $\frac{29}{1000}$, oder ziemlich 3 Procent von ihrem ersten Volumen. Man schrieb diesem Zusammenziehen anfänglich die Wärmeentwickelung beim Zusammenmischen der Säure und des Wassers zu; auch lässt sich nicht läugnen, dass dasselbe zur Erhöhung der Temperatur etwas beitragen mag. Indessen hat die Erfahrung nachher bewiesen, dass es eigentlich von der chemischen Vereinigung der wasserhaltigen Säure mit einem neuen Antheile Wassers herrühre, und man hat nachher gefunden, dass es Flüssigkeiten giebt, die beim Zusammenmischen Wärme entwickeln, ungeachtet das Gemisch nachher bei gehöriger Abkühlung ein grösseres Volumen einnimmt, als die gemischten Flüssigkeiten vor der Vermischung einnahmen, wie z. B. Weingeist und Wasser, wenn sie in gewissen Verhältnissen vermischt werden. Wenn sich die Schwefelsäure beim Vermischen erhitzt, so entstehen eigene bestimmte Verbindungen; setzt man z. B. zu einer Säure von 1,85 spec. Gewicht noch einmal so viel Wasser, als sie zuvor enthält, d. h. 18,5 Theile Wasser zu 100 Theilen Säure, so erwärmt sich die Säure sehr stark. Nach dem Erkalten bis zu + 16° ist ihr spec. Gewicht 1,78, und bei + 4° schiesst sie in Krystallen an, welche sich bei allen Temperaturen unter + 4° erhalten. Fügt man etwas weniger Wasser hinzu, so dass ein Theil der Säure flüssig bleibt, so erhält man sehr regelmässige Krystalle, von welchen die flüssige Säure abgegossen werden kann. Die krystallisirte

Säure kann als wasserhaltige Schwefelsäure mit Krystallwasser betrachtet werden. Setzt man zu 100 Theilen wasserhaltiger Säure 37 Theile Wasser, so findet die grösste Zusammenziehung des Volumens beider durch die Verbindung statt, und die Säure und das Wasser enthalten nun gleich viel Sauerstoff. Aus der Zusammenziehung sieht man, dass hier eine chemische Verbindung entsteht, obgleich diese dann nicht durch Krystallisation abgeschieden werden kann, weil sie bei den gewöhnlichen Temperaturen der Luft liquid ist. Das Wasser, welches über diese Menge zugesetzt wird, scheint nur die Säure zu verdünnen. Die Schwefelsäure scheint demnach sich mit Wasser in vier verschiedenen Verhältnissen chemisch verbinden zu können, welche sich unter sich verhalten wie 1, 2, 4 und 6. Die erste Verbindung sind die blättrigen Krystalle in der rauchenden Schwefelsäure, die zweite ist die gewöhnliche wasserhaltige Schwefelsäure, ($=\dot{H}\ddot{S}$), die dritte ist die krystallisirende, welche 1,78 spec. Gewicht hat, ($=\dot{H}^2\ddot{S}$), und die vierte, von 1,632 spec. Gewichte, ist diejenige, in welcher Säure und Wasser gleiche Mengen Sauerstoff enthalten ($=\dot{H}^3\tilde{S}$).

Folgende von Dalton gelieferte Tabelle zeigt, wie viel reine Schwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte enthalten ist. Die dritte Columne giebt den Siedepunkt des Gemenges in Fahrenheit'schen Graden an, die ich, um Brüche zu vermeiden, nicht reducirt habe.

Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.	Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.
1,850	81	620°	1,801	70	460°
1,849	80	605	1,791	69	447
1,848	79	590	1,780	68	435
1,847	78	575	1,769	67	422
1,845	77	560	1,757	66	410
1,842	76	545	1,744	65	400
1,838	75	530	1,730	64	391
1,833	74	515	1,715	63	382
1,827	73	501	1,699	62	374
1,819	72	487	1,684	61	367
1,810	71	473	1,670	60	360

Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.	Spec. Gew.	Procent d. Säure.	Siedep. Fahrenheit.
1,650	58,6	350°	1,300	30	240°
1,520	50	290	1,200	20	224
1,408	40	260	1,100	10	218

Dalton merkt dabei an, dass der Unterschied in dem specifischen Gewichte zwischen der 81- und 68procentigen Säure zu gering ist, um die Procente der wasserfreien Säure mit voller Sicherheit bestimmen zu können, und dass es daher zuverlässig ist, entweder den Siedepunkt zu beobachten, oder zu untersuchen, wie viel Wasser erfordert wird, die Säure bis zu dem specifischen Gewichte von 1,78 zu verdünnen.

Ueber den Gehalt der gemeinen Schwefelsäure an wasserhaltiger und wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten hat neuerlich Ure folgende glaubwürdige Tabelle geliefert:

Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
100	1,8485	81,54	81	1,7245	66,05
99	1,8475	80,72	80	1,7120	65,23
98	1,8460	79,90	79	1,6993	64,42
97	1,8439	79,09	78	1,6870	63,60
96	1,8410	78,28	77	1,6750	62,78
95	1,8376	77,40	76	1,6630	61,97
94	1,8336	76,65	75	1,6520	61,15
93	1,8290	75,83	74	1,6415	60,34
92	1,8233	75,02	73	1,6321	59,55
91	1,8179	74,20	72	1,6204	58,71
90	1,8115	73,39	71	1,6090	57,89
89	1,8043	72,57	70	1,5975	57,08
88	1,7962	71,75	69	1,5868	56,26
87	1,7870	70,94	68	1,5760	55,45
86	1,7774	70,12	67	1,5648	54,63
85	1,7673	69,31	66	1,5503	53,82
84	1,7570	68,49	65	1,5390	53,00
83	1,7465	67,68	64	1,5280	52,18
82	1,7360	66,86	63	1,5170	51,37

Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.	Wasserhaltige Säure.	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure.
62	1,5066	50,55	31	1,2260	25,28
61	1,4960	49,74	30	1,2184	24,46
60	1,4860	48,92	29	1,2108	23,65
59	1,4060	48,11	28	1,2032	22,83
58	1,4660	47,29	27	1,1956	22,01
57	1,4560	46,58	26	1,1876	21,20
56	1,4460	45,68	25	1,1792	20,38
55	1,4360	44,85	24	1,1706	19,57
54	1,4265	44,03	23	1,1626	18,75
53	1,4170	43,22	22	1,1549	17,94
52	1,4073	42,40	21	1,1480	17,12
51	1,3977	41,58	20	1,1410	16,31
50	1,3884	40,77	19	1,1330	15,49
49	1,3788	39,95	18	1,1246	14,68
48	1,3697	39,14	17	1,1165	13,86
47	1,3612	38,32	16	1,1090	13,05
46	1,3530	37,51	15	1,1019	12,23
45	1,3440	36,69	14	1,0953	11,41
44	1,3345	35,88	13	1,0887	10,60
43	1,3255	35,06	12	1,0809	9,78
42	1,3165	34,25	11	1,0743	8,97
41	1,3080	33,43	10	1,0682	8,15
40	1,2999	32,61	9	1,0614	7,34
39	1,2913	31,80	8	1,0544	6,52
38	1,2826	30,98	7	1,0477	5,71
37	1,2740	30,17	6	1,0405	4,89
36	1,2654	29,35	5	1,0336	4,08
35	1,2572	28,54	4	1,0268	3,26
34	1,2490	27,72	3	1,0206	2,446
33	1,2409	26,91	2	1,0140	1,63
32	1,2334	26,09	1	1,0074	0,8154

Diese Tabelle ist auf die Temperatur von + $25\frac{1}{2}^{o}$ berechnet, und Ure dringt darauf, die Temperatur bei Wägung der Säure genau zu beobachten, weil 6 Grade das specifische Gewicht derselben um 0,005 verändern, und concentrirte Säure, die bei + $15\frac{1}{2}$ Graden 1,848 wiegt, bei + 100° nur noch ein specifisches Gewicht von 1,772 hat.

Die Schwefelsäure löst auf und zerstört, besonders bei höherer Temperatur, alle brennbare zusammengesetzte Körper. Sie absorbirt das ölbildende Gas und nimmt davon nach und nach ihr mehrfaches Volumen auf. Durch ihre Einwirkung auf organische Körper entstehen eigene Verbindungen, die sich wie Säuren mit zusammengesetztem Radikal verhalten und eigenthümliche Salze bilden; ich werde darauf in der Pflanzenchemie zurückkommen, bei der genauen Beschreibung der Produkte, die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Pflanzenstoffe gebildet werden. Die Schwefelsäure wird von vielen Körpern, welche Kohle in ihrer Zusammensetzung enthalten, selbst in der Kälte, geschwärzt, so dass hineinfallender Staub, Stückchen von Kork u. s. w. sie, nach Verhältniss der Menge, gelb, braun oder schwarz färben. Einige lösen sich jedoch in der Kälte darin auf, ohne sie zu färben, z. B. Zucker und Tischlerleim. Wird die geschwärzte Säure erhitzt, so zersetzt sich ein Theil derselben, indem die darin befindliche Kohle zu Kohlensäure oxydirt, die Säure aber in schweflige Säure verwandelt wird, welche mit der Kohlensäure in Gasgestalt entweicht. Ist der brennbare Körper auf Kosten der Säure völlig zerlegt und die Kohle oxydirt, so wird die Säure wieder klar und farblos. Man kann daher eine geschwärzte Säure durch Kochen völlig farblos und wasserhell machen. Die Ursache der Schwärzung der Säure ist, dass, wenn ein Körper hineinfällt, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den gewöhnlichen Bestandtheilen der organischen Natur, besteht, der Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und die Säure verdünnen; ein anderer Theil davon aber sich theils in eine Art Zucker, der mit dem Zucker in den Weintrauben und im Honig gleichartig ist, theils in Essigsäure verwandelt, und der Rückstand, welcher nun kohlehaltiger als vorher geworden ist, die Säure schwärzt. Verdünnt man die geschwärzte Säure mit Wasser, so fällt die Kohle mit einem sehr geringen Antheile Wasserstoff als schwarzes Pulver zu Boden. Erhitzt man sie hingegen, so wird die Kohle oxydirt und die Säure zerlegt. — Wegen dieses Umstandes darf die Schwefelsäure nur in Glasgefässen mit gut eingeschliffenen gläsernen Pfropfen aufbewahrt werden.

Die Schwefelsäure besteht aus 40,14 Theilen Schwefel und 59,86 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Schwefel sind darin mit 149,128 Th. Sauerstoff verbunden, das heisst, sie besteht aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff, $= \ddot{S}$, und ihr Atomgewicht ist 501,165. In ihren neutralen Verbindungen mit oxydirten Körpern oder Salzbasen, nimmt eine jede der letzteren, auf jedes Atom Sauerstoff, welches sie enthält, ein Atom Schwefelsäure auf; so dass, wenn die Salzbasis nur 1 Atom Sauerstoff enthält, sie mit 1 Atom Schwefelsäure ein neutrales Salz bildet; enthält aber die Salzbasis 3 Atome Sauerstoff, so nimmt sie 3 Atome Schwefelsäure auf, woraus folgt, dass, wenn sich diese Säure überhaupt mit Salzbasen zu völlig gesättigten Verbindungen verbindet, die Menge der letztern, die zur Sättigung erforderlich ist, genau $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff, als die gesättigte Menge Säure enthält, so dass diejenige Quantität Alkali, Erde oder Metalloxyd, welche 100 Theile Schwefelsäure sättiget, 19,96 Theile Sauerstoff enthält. Einige nehmen an, dass die Schwefelsäure gerade 60 Th. Sauerstoff enthalte, und dass ihre Sättigungscapacität gerade 20 sei. Diess gründet sich auf eine Vermuthung, betreffend das Verhältniss zwischen dem Gewichte der Volumen der einfachen Körper, welche ich in einem späteren Theile näher zu untersuchen Gelegenheit haben werde.

2. Unterschwefelsäure.

Die Unterschwefelsäure wurde erst im J. 1819 von Gay-Lussac und Welter entdeckt. Der letztere wollte sich zu einer Analyse des Mangansuperoxyds der schwefligen Säure bedienen, und fand, dass sich dabei ein Mangansalz gebildet hatte, dessen Säure sich durch Barytsalze nicht ausscheiden liess. Unter Beihülfe Gay-Lussac's mittelte er nachher durch Versuche aus, dass dieses Salz eine neue Schwefelsäure enthielt, welche mehr Sauerstoff als die schweflige Säure, aber weniger als die Schwefelsäure enthält. — Gay-Lussac gab ihr den Namen *Acide hyposulfurique*, welches Gilbert mit Unterschwefelsäure wiedergegeben hat.

Man erhält sie auf folgende Weise: Mangansuperoxyd wird zu einem äusserst feinen Pulver gerieben, mit Wasser übergossen, und in dieses Wasser Schwefligsäuregas hineingeleitet. Die schweflige Säure wird vom Wasser aufgenom-

men, und in wenigen Augenblicken vom Superoxyd gesättiget, welches dadurch zu Oxydul reducirt wird, während sich eine Verbindung der neuen Säure mit Manganoxydul bildet. Bei dieser Operation erhitzt sich die Flüssigkeit allmählig, und nach Heeren kann ihre Temperatur bis + 50° steigen. Diess muss man zu verhindern suchen, weil unter Mitwirkung von Wärme die schweflige Säure doppelt so viel Mangansuperoxyd zersetzt, mit dem sie dann schwefelsaures Manganoxydul bildet, dessen Bildung gänzlich zu verhindern zwar unmöglich sein möchte, welches aber in nur unbedeutender Menge entsteht, wenn man die Flüssigkeit während der Operation kalt erhält. Enthält das Superoxyd, wie es häufig der Fall ist, Manganoxydhydrat, so entsteht durch die Zersetzung des letzteren mit der schwefligen Säure ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Manganoxydul. — Sobald man aufgehört hat, durch die Flüssigkeit Schwefligsäuregas zu leiten, filtrirt man sie und vermischt sie mit einer Auflösung von Schwefelbarium. Dieses zersetzt sich damit; der Schwefel schlägt sich mit dem Mangan als Schwefelmangan nieder, während sich der Sauerstoff des Manganoxyduls und die damit verbundene Unterschwefelsäure mit dem Barium zu unterschwefelsaurer Baryterde verbinden, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelmangans wird diese bis zur Krystallisation abgedampft, und die Krystalle, um sie völlig rein zu erhalten, wiederum in Wasser aufgelöst und die Auflösung wieder abgedampft. Zur Ausscheidung des Manganoxyduls nahmen Gay-Lussac und Welter Baryterdehydrat; allein hierdurch erreicht man nicht vollkommen den Zweck; das von Heeren in Anwendung gebrachte Schwefelbarium ist zugleich weniger kostbar und besser.

Das reine Salz wird nachher fein gepulvert, gewogen, in Wasser aufgelöst und zu 100 Theilen aufgelöstem Salze 18,78 Theile Schwefelsäure von 1,849 specifischem Gewichte, die vorher mit ihrem 3- bis 4fachen Gewichte Wasser verdünnt worden, zugesetzt. Dadurch wird die Baryterde genau ausgeschieden und die neue Säure bleibt rein in der Flüssigkeit zurück. Sie wird darauf im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedunstet und kann bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden. Versucht man, diese Concentra-

tion bis über den Punkt hinaus fortzusetzen, wo die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,347 hat; so wird die Säure zerlegt, indem schweflige Säure entwickelt wird und Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Dasselbe tritt ein, wenn sie erwärmt wird, und zwar in concentrirtem Zustande noch vor dem Siedepunkt des Wassers.

Diese Säure löst das Zink unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, und wird weder durch Salpetersäure, noch durch Chlor, noch durch Mangansuperoxyd, in Schwefelsäure verwandelt, wenn sie nicht damit bis zum Sieden erhitzt wird. Heeren giebt an, dass die Säure, lange der Luft ausgesetzt, sich nach und nach in Schwefelsäure verwandelt. Sie besteht aus 44,59 Theilen Schwefel und 55,41 Theilen Sauerstoff, was 2 Atome Schwefel und 5 Atome Sauerstoff ausmacht. Ihr Atom, $= \ddot{S}$, wiegt 902,33. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts oder 11,08, und ihre Zusammensetzung ist dabei von solcher Beschaffenheit, dass beim Glühen ihrer Salze ein neutrales schwefelsaures Salz zurückbleibt, und eine Quantität schweflige Säure entweicht, welche für sich hinreichend gewesen sein würde, mit derselben Basis ein neutrales schwefligsaures Salz zu geben, — oder die Schwefelsäure und schweflige Säure sind in derselben in solchem Verhältnisse verbunden, dass beide eine gleiche Menge Schwefel enthalten. Man kann sie als eine Verbindung von 1 Atom Schwefelsäure mit 1 Atom schwefliger Säure betrachten.

3. Schweflige Säure.

Wenn Schwefel in der Luft verbrennt, so entsteht eine eigene, saure, erstickend riechende Gasart, welche schweflige Säure genannt wird.

Am leichtesten erhält man dieses Gas, nach Berthier, wenn man ein Gemenge von 4 Theilen Schwefelblumen und 5 Theilen fein gepulverten Braunsteins in einer kleinen Glasretorte erhitzt. Die Hälfte des Schwefels oxydirt sich auf Kosten des Superoxyds zu schwefliger Säure, während sich die andere Hälfte mit dem Mangan zu Schwefelmangan verbindet. Man erhält es auch, und sicherer rein, als auf die eben genannte Art, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Kupferfeile oder mit Quecksilber in einer Retorte kocht.

Das Metall oxydirt sich dabei und reducirt die Säure zu schwefliger Säure, welche in Gasgestalt entweicht und welches, da es in Wasser bedeutend auflöslich ist, über Quecksilber aufgefangen werden muss.

Die beste Methode, dieses Gas zu gewissen technischen Anwendungen, wie z. B. zur Darstellung der schwefligsauren Alkalien u. dergl., in grösseren Mengen zu bereiten, besteht darin, dass man in einer Retorte trockene und grob zerstossene Holzkohle mit so viel concentrirter Schwefelsäure vermischt, dass das Gemenge eine feuchte, zusammenhängende, aber nicht flüssige Masse bildet, durch welche Beschaffenheit auch die Gefahr des Uebersteigens während der Gasentwickelung vermieden wird. Man erhitzt die Retorte gelinde in einer Sandkapelle, wobei sich die Kohle auf Kosten der Schwefelsäure zu Kohlensäuregas oxydirt, und sich ein Gemenge von 2 Volumenth. Schwefligsäuregas und 1 Th. Kohlensäuregas entwickelt. Darum beschränkt sich auch die Anwendung dieser Methode nur auf solche Fälle, wobei die Gegenwart des Kohlensäuregases nichts schadet. Die Operation kann so lange fortgesetzt werden, als noch Schwefelsäure unzersetzt übrig ist; das Kohlenpulver bleibt zuletzt trocken in der Retorte zurück, welche man auf diese Weise zu verlieren nicht Gefahr läuft. Diese Methode ist von Knezaurek angegeben worden.

Die schweflige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ein Gas; bei höheren Graden von Kälte aber und durch starken Druck, z. B. von 3 bis 5 Atmosphären, kann sie zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Um liquide schweflige Säure zu erhalten, verfährt man, nach Bussy's Vorschrift, auf folgende Weise: Man leitet zuerst Schwefligsäuregas durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, um es von aller Feuchtigkeit zu befreien. Hierauf lässt man es in einen Glaskolben treten, welcher mit einem Gemenge von 1 Th. feingeriebenem Kochsalz und 2 Th. Schnee oder zerstossenem Eis umgeben ist. Hierdurch wird das Gefäss bis zu — 18° bis 20° abgekühlt, wodurch das Gas, ohne alle Beihülfe eines stärkeren Druckes, condensirt und liquid wird. Es stellt nun eine farblose, klare, sehr flüchtige Flüssigkeit von ungefähr 1,45 spec. Gewicht dar, welche schon bei — 10° kocht. Sie kann sich indess bei einer noch höhe-

ren Temperatur der umgebenden Luft liquid erhalten, weil sie durch ihre eigene Verdunstung sich unter — 10° abkühlt. Wird sie in Wasser getropft, welches einige Grade über 0° Temperatur hat, so verflüchtigt sich sogleich ein Theil, ein anderer löst sich im Wasser auf, und noch ein anderer Theil fällt, als ein schwerer ölartiger Körper, zu Boden. Wird sie in diesem Zustande mit einem festen Körper, z. B. einer Glasröhre, berührt, so geräth sie in's Kochen, und das Wasser wird so stark abgekühlt, dass es auf der Oberfläche, oder selbst durch seine ganze Masse gefriert. Die liquide schweflige Säure ist so flüchtig, dass, wenn man auf eine, mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Weingeistthermometers bei + 10° schweflige Säure tropft, das Thermometer in der Luft bis — 57°, und im Vacuum bis zu — 68° sinkt. Quecksilber gefriert in der Thermometerkugel, und Bussy hat sogar Alkohol zum Erstarren gebracht. Wird Chlor-, Ammoniak- oder Cyangas durch eine kleine Glaskugel geleitet, welche mit Baumwolle umgeben, die mit schwefliger Säure befeuchtet ist, so wird diese Kugel so abgekühlt, dass die Gase ohne alle Hülfe eines stärkeren Drucks condensirt werden.

Bei gewöhnlicher Lufttemperatur ist die schweflige Säure ein farbloses Gas von dem erstickenden Geruch des verbrennenden Schwefels und einem ähnlichen, sehr unangenehmen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 2,247. Es wird sowohl von Wasser als Alkohol in Menge aufgesogen. Nach Saussure nimmt 1 Maass Wasser $43\frac{3}{4}$ Maass, und 1 Maass Alkohol $115\frac{3}{4}$ M. schwefligsaures Gas auf. Diese Sättigung von Wasser oder Alkohol mit dem Gase geschieht einfach dadurch, dass man letzteres durch eine Röhre so lange in die kalt erhaltene Flüssigkeit leitet, als es noch davon absorbirt wird. Das spec. Gewicht des damit gesättigten Wassers ist, nach Fourcroy, 1,04, nach Thomson 1,05, und enthält nur 4 Procent seines Gewichts Säure. Durch Kochen wird das Gas wieder vollständig ausgetrieben, so dass das reine Wasser übrig bleibt. In einem offnen Gefässe der Luft ausgesetzt oder längere Zeit in einer schlecht verschlossnen Flasche aufbewahrt, nimmt diese Flüssigkeit Sauerstoff auf, indem sich die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Dasselbe geschieht, wenn man braunes Bleisuper-

oxyd hineinschüttet, wodurch ihr Geruch augenblicklich verschwindet.

Leitet man feuchtes Schwefligsäuregas in ein bis — 10° bis 15° abgekühltes Gefäss, so erhält man, nach A. de la Rive, eine starre Verbindung von schwefliger Säure mit Wasser, die sich in Gestalt dünner, farbloser Krystallblättchen auf den Wänden absetzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn die liquide schweflige Säure in der Luft verdunstet; sie bildet sich in diesem Falle durch die Verdichtung der Luftfeuchtigkeit, ist aber dann mit Eis gemengt. Da sie nur unter — 5° bestehen kann, so fängt sie, sobald die Lufttemperatur über diesen Grad hinaus steigt, Schwefligsäuregas auszudunsten an, und ist die Temperatur der umgebenden Luft über 0°, so verwandeln sich die Krystalle augenblicklich in Wasser und Schwefligsäuregas. Sie haben einen nicht unangenehm sauren Geschmack, und bestehen, nach einer annähernden Analyse aus $\frac{4}{5}$ Wasser und $\frac{1}{5}$ Säure. Hiernach würde das Wasser darin 7mal so viel Sauerstoff enthalten als die Säure. Dieses ungewöhnliche Verhältniss von Wasser, welches man auch bei der krystallisirten Verbindung von Wasser mit Chlor findet, scheint den Verbindungen eigen zu sein, die das Wasser bei sehr niedrigen Temperaturen mit anderen Körpern eingeht.

Die schweflige Säure ist eine der schwächsten Säuren, und wird, mit Ausnahme der Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure, von allen übrigen ausgetrieben.

Phosphor- und Schwefel-Wasserstoffgas werden von der schwefligen Säure condensirt und der Phosphor oder Schwefel durch sie daraus niedergeschlagen. Diess findet jedoch beim Schwefelwasserstoffgase nicht statt, sobald beide Gase trocken sind. Kommt aber Wasser hinzu, so werden die Gase augenblicklich zerlegt, und es bildet sich ein schwefelhaltiges Magma, welches, nach Thomson's Behauptung, eine eigene, aus Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Säure sein soll, welches indessen wenig wahrscheinlich erscheint. Wird mehr Wasser zugesetzt, so bleibt bloss Schwefel zurück. Mit Sauerstoffgas über Quecksilber vermischt, erleidet die schweflige Säure keine Veränderung; setzt man aber Wasser hinzu, so werden allmählig beide Gasarten absorbirt, und es wird Schwefelsäure gebildet. Dabei ver-

binden sich immer 2 Theile Schwefligsäuregas mit 1 Theile Sauerstoffgas.

Das Schwefligsäuregas bleicht die thierischen Körper und zerstört die Pflanzenfarben. Man bedient sich daher desselben in Fabriken beim Bleichen seidener und wollener Zeuche; man nennt diese Arbeit *Schwefeln*, und braucht dazu das Gas, welches sich von brennendem Schwefel entwickelt. Die flüssige Säure hat dieselben bleichenden Eigenschaften, wie das Gas. Sie röthet die Lackmustinktur oder andere blaue Pflanzenfarben nicht so, wie die anderen Säuren, sondern vertilgt sie gänzlich; doch ist dazu erforderlich, dass sie völlig frei von Schwefelsäure sei, weil diese die Farben wieder herstellt. Wenn man z. B. eine rothe Rose in schweflige Säure eintaucht, so wird sie sogleich gebleicht, erhält aber ihre rothe Farbe wieder, wenn man sie nachher in verdünnte Schwefelsäure taucht. Die Ursache dieser Erscheinung liegt, nach v. Grotthuss's Versuchen, darin, dass die schweflige Säure sich mit den färbenden Stoffen verbindet und dadurch einen farbenlosen Körper hervorbringt; kommt aber dieser mit einer stärkeren Säure in Berührung, so verbindet sich der Farbestoff mit dieser, die schweflige Säure wird ausgetrieben, und ein anderer vom Zutritt der neuen Säure abhängiger Farbenton hervorgebracht. Manche Farben, z. B. Cochenille, werden von der schwefligen Säure nicht angegriffen, andere hingegen, z. B. Fernambuck, gänzlich von ihr zerstört. Uebrigens pflegt das durch schweflige Säure Gebleichte, während des Verfliegens der Säure in der Luft, sich wieder zu färben.

Die schweflige Säure besteht aus 50,144 Th. Schwefel und 49,856 Th. Sauerstoff, oder 100 Schwefel sind darin mit 99,42 Sauerstoff verbunden, was 1 Atom Schwefel und 2 At. Sauerstoff ausmacht; in der Schwefelsäure nimmt also der Schwefel $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff auf, als in der schwefligen Säure. Ihre Sättigungscapacität ist 24,928, das heisst, das Oxyd, welches damit ein neutrales Salz bildet, enthält halb so viel Sauerstoff, als die Säure. Ihr Atomgewicht ist 401,165. Ihr Zeichen ist S̈.

Nach der Ansicht einiger Chemiker soll die schweflige Säure aus gleichen Theilen Schwefel und Sauerstoff bestehen. Um diess unbezweifelt darzulegen, hat man das specifische

Gewicht des Gases zu 2,2185 angegeben. So müsste es in der That sein, wenn das Sauerstoffgas, indem es sich mit Schwefel verbindet und in Schwefligsäuregas verwandelt, sein Volumen nicht veränderte. Diess ist aber nicht der Fall; das Volumen des Gases vermindert sich dabei, und sein spec. Gewicht ist, wie schon oben angegeben wurde, nach meinen Versuchen 2,247. Thénard und Gay-Lussac haben es bis zu 2,255 gefunden. Die Ursache hiervon ist in der leichten Coërcibilität des Schwefligsäuregases begründet, in Folge deren es durch den atmosphärischen Druck etwas stärker zusammengedrückt wird, als es der Fall sein würde, wenn es ein permanentes oder schwer condensirbares Gas wäre. Folgende, aus den Angaben von Oersted entlehnte Tabelle zeigt, in welchem ungleichen Grade atmosphärische Luft und Schwefligsäuregas durch denselben Druck zusammengedrückt werden, unter Voraussetzung von ursprünglich gleichen Volumen und gleicher Temperatur. Die Zahlen geben die relativen Volumen-Verminderungen an.

Gas.	Atmosph. Luft.	Gas.	Atmosph. Luft.
1,	1,	2,7595	2,7240
1,0261	1,0259	2,8207	2,7819
1,0754	1,0768	2,8886	2,8423
1,0229	1,1215	2,9556	2,9057
1,1750	1,1729	3,0240	2,9717
1,2302	1,2297	3,0974	3,0407
1,2942	1,2937	3,1733	3,1130
1,3644	1,3634	3,3186	3,1889

Es ist klar, dass bei Verminderung des atmosphärischen Drucks das Schwefligsäuregas sich in einem zunehmend grösseren Verhältniss, als die Luft, ausdehnen muss. Diess ist die Ursache, warum man seine genaue Zusammensetzung nicht aus seinem specifischen Gewicht ableiten kann.

4. Unterschweflige Säure.

Diese niedrigste Säure des Schwefels kannte man schon längst in ihren Verbindungen mit Salzbasen; man betrachtete sie aber nicht als eine eigenthümliche Säure, sondern man nahm an, ihre Salze, die man geschwefelte schwefligsaure Salze (*Sulfites sulfurés*) nannte, hätten eine mit den

Doppelsalzen analoge Zusammensetzung. Berthollet entdeckte, dass Eisen und Zink von tropfbarflüssiger schwefliger Säure aufgelöst werden können, ohne dass Wasserstoffgas dabei entwickelt würde, und dass dabei eigene, farblose, krystallisirbare Salze gebildet würden, aus welchen andere Säuren die schweflige Säure nebst dem Schwefel ausschieden. Späterhin entdeckte Vauquelin die Verbindung dieser Säure mit Natron, welche dadurch erzeugt wird, dass man Schwefelnatrium eine Zeit lang der Einwirkung der Luft aussetzt. Als Dulong eine niedrigere Säure des Phosphors entdeckt hatte (von welcher weiter unten die Rede sein wird) gerieth Gay-Lussac auf die Vermuthung, dass die Säure in den geschwefelten schwefligsauren Salzen ebenfalls eine eigenthümliche Säure sein möchte, in welchen die Basis mit dem Schwefel und der schwefligen Säure zugleich verbunden sei, oder in welchen beide zusammen eine Menge Basis sättigten, welche die schweflige Säure für sich allein würde neutralisiren können; und diese Vermuthung ist neuerlich auch durch sehr interessante Versuche von Herschel bestätigt worden.

Wir können diese Säure noch nicht in isolirter Gestalt darstellen, wenn sie nicht etwa einer von denjenigen Körpern ist, welche man durch Behandlung der wasserfreien Schwefelsäure mit Schwefel erhält; denn sobald man sie auf nassem Wege aus ihren Verbindungen abzuscheiden sucht, wird sie zerstört, indem Schwefel sich niederschlägt und schweflige Säure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Sie bildet sich, entweder wenn schwefligsaure Salze in verschlossenen Gefässen mit gepulvertem Schwefel digerirt werden, oder wenn im Wasser aufgelöstes Schwefelkalium so lange der Luft ausgesetzt wird, bis dasselbe beinahe farblos geworden ist, oder wenn man Schwefligsäuregas in eine Auflösung von Schwefelalkali leitet, so lange als noch Schwefel gefällt wird, oder endlich, wenn Zink- oder Eisenfeile in tropfbarflüssiger schwefliger Säure aufgelöst werden, wo man die Säure dann auf andere Basen, z. B. Erden und Alkalien, übertragen kann, wenn man die Metallsalze mit solchen niederschlägt. Indem sich das Zink oder Eisen oxydirt und auflöst, verwandelt es $\frac{2}{3}$ der schwefligen Säure in unterschweflige Säure, die sich mit der

Hälfte des gebildeten Oxyds verbindet, während das übrige $\frac{1}{3}$ der schwefligen Säure sich mit der andern Hälfte desselben Oxyds verbindet. Es entsteht also hierbei ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Eisenoxydul oder Zinkoxyd. Es ist anzunehmen, dass gewisse Schwefelmetalle, wie z. B. das niedrigste Schwefeleisen, nur unterschwefligsaures Salz bilden werden, weil sich der Schwefel mit der schwefligen Säure verbinden und damit unterschweflige Säure bilden wird.

Wenn man den Auflösungen der mit dieser Säure gebildeten Salze eine stärkere Säure tropfenweise zusetzt, so wird jene frei und erhält sich für einen Augenblick unzersetzt in der Auflösung; nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit, es wird Schwefel niedergeschlagen und der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar.

Die unterschweflige Säure besteht aus 66,80 Theilen Schwefel und 33,20 Theilen Sauerstoff, und der Schwefel ist darin mit halb so viel Sauerstoff, als in der schwefligen Säure, verbunden, was gleiche Atome von beiden ausmacht. Ihre Sättigungscapacität ist 16,6 oder die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt. Wegen dieses Umstandes nehmen wir an, dass das Atom dieser Säure eigentlich aus 2 Atomen Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt sei und 602,33 wiege. Es wird mit $\dot{S}$ bezeichnet.

Der Schwefel kann mit wasserfreier Schwefelsäure Verbindungen eingehen, und es war nicht unwahrscheinlich, dass hierdurch unterschweflige Säure entstehen werde. 1 Th. Schwefel und 5 Th. wasserfreie Schwefelsäure bilden eine braune, klare Flüssigkeit. Bei 7 Theilen Säure erhält man eine grüne, und bei 10 Th. Säure eine schön blaue Flüssigkeit, die nun eine grosse Menge rauchender Schwefelsäure blau färben kann. Alle diese Verbindungen zersetzen sich bald wieder unter Entwickelung von schwefliger Säure, die sich zu liquider Säure condensirt, wenn das Gefäss verschlossen ist. Von Wasser werden sie augenblicklich zersetzt; es schlägt sich Schwefel nieder und es entwickelt sich Schwefligsäuregas, gerade so wie es bei unterschwefliger Säure der Fall ist. Diese Verbindungen sind von Vogel in Baireuth entdeckt worden, bei seinen Untersuchungen über die Natur der rauchenden Schwefelsäure.

Schweigger

Schweigger fand, dass, wenn man Schwefel in die Vorlage legt, in welche man die wasserfreie Schwefelsäure abdestillirt, und die Fugen, nachdem der grösste Theil der Luft im Apparate durch die Wärme ausgetrieben worden ist, luftdicht verschliesst, nach beendigter Destillation die wasserfreie Schwefelsäure, während des Erkaltens, wieder von dem Schwefel, womit sie sich in der Vorlage verbunden hatte, zu der wasserhaltigen Schwefelsäure in der Retorte, von welcher sie abdestillirt worden war, zurückgeht. Diese Thatsache scheint gegen die Idee zu streiten, dass man die braune Verbindung von Schwefel und Schwefelsäure als ein Oxyd vom Schwefel betrachten könne.

II. Säuren und Oxyde des Stickstoffs.

1. Salpetersäure.

Die Salpetersäure findet sich ziemlich selten fertig gebildet in der Natur, und im freien Zustande niemals. Spuren davon, verbunden mit Ammoniak, findet man fast immer im Regenwasser nach Gewittern. Im Mineralreich kommt sie in Verbindung mit Kali und Natron vor. Das Salz, welches sie mit dem Kali bildet, und welches in grosser Menge im Handel vorkommt, ist allgemein bekannt unter dem Namen Salpeter. Da man aus diesem die Säure gewinnt, so hat dieselbe den Namen Salpetersäure beibehalten, ungeachtet der Name ihres Radikals in keinem Zusammenhang damit steht.

Die Salpetersäure wird durch Destillation einer Mischung von salpetersaurem Kali mit Schwefelsäure erhalten, in einem Apparate, wie Fig. 1. Tab. III, dessen Vorlage mit einer Leitungsröhre zur Abführung gasförmiger Substanzen versehen ist. Die Retorte braucht nicht, wie in der Figur, mit einer Sicherheitsröhre versehen zu sein, sondern es kann ihre Flaschenöffnung mit einem eingeschliffenen Glaspfropf verschlossen werden. In Ermangelung einer tubulirten Retorte kann man auch eine untubulirte anwenden, dann aber muss der Hals, nach Einschüttung des Salpeters, sorgfältig gereinigt, und die Schwefelsäure hierauf vermittelst eines Trichters mit so langer Röhre eingegossen werden, dass

keine Säure auf den Retortenhals fliessen kann, was man auch nachher beim Herausziehen des mit Säure benetzten Trichters sorgfältig zu vermeiden suchen muss. Auf 100 Theile Salpeter nimmt man 97 Th. concentrirte Schwefelsäure. Die Retorte mit dem Gemische wird in einem Sandbad erhitzt, und während der ganzen Operation braucht man keine höhere Temperatur als + 125°. Die von Anfang an teigige Masse kommt nicht eher zum Schmelzen, als bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, wobei sich zuletzt gelbe Dämpfe zeigen und sich etwas Sauerstoffgas entwickelt, welches durch die Ableitungsröhre weggeht. Sobald das Salz in der Retorte geschmolzen ist, nimmt man die Vorlage mit der Säure ab, hebt die Retorte aus dem Sandbade heraus und giesst das geschmolzene Salz durch die Flaschenöffnung, oder, wenn keine solche vorhanden ist, durch den, vorher etwas erwärmten und so von aller anhängenden Säure befreiten Retortenhals aus. Auf diese Weise schafft man am leichtesten den Rückstand aus der Retorte heraus. Er besteht aus zweifach schwefelsaurem Kali, welches nun, nachdem es, am besten in einer Platinschale, erstarrt ist, zu mehrfachem Behuf aufbewahrt werden kann.

Bei dieser Operation ist gerade doppelt so viel Schwefelsäure angewendet worden, als zur Sättigung des Kali's im Salpeter gerade erforderlich gewesen wäre, und diess ist die Ursache, warum das in der Retorte zurückbleibende Salz zweifach schwefelsaures Kali ist. Der Verlauf dabei ist folgender: die eine Hälfte der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kali des Salpeters und macht die Salpetersäure daraus frei, welche sich mit dem Wasser vereinigt, das von der Schwefelsäure, indem sie sich mit dem Kali verbindet, frei wird. Die andere Hälfte der Schwefelsäure verbindet sich, ohne aber ihr Wasser fahren zu lassen, mit dem schwefelsauren Kali zu zweifach schwefelsaurem Salz, welches das in ihm enthaltene Wasser bei der zur Abdestillirung der Salpetersäure angewendeten Temperatur nicht fahren lässt. Die wasserhaltige Salpetersäure destillirt von dem Salze ab und geht in die Vorlage über. Wendet man, wie man ehemals vorschrieb, nur gerade so viel Schwefelsäure an, als das Kali des Salpeters, um ein neutrales Salz zu bilden, erfordert, nämlich gerade halb so viel als nach der

vorhergehenden Vorschrift, so treten eine Menge Erscheinungen ein, die man früher weder zu vermeiden noch zu erklären verstand, von denen aber neuerlich Phillips gezeigt hat, dass sie durch Anwendung der doppelten Menge Schwefelsäure vermieden werden können, und deren Grund jetzt von Mitscherlich ausgemittelt worden ist.

Ich werde nun auch diese fehlerhafte Bereitungsmethode beschreiben, da die Kenntniss ihres Verlaufes von Interesse ist. Nach dieser Methode destillirt man 100 Th. Salpeter mit $48\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, nämlich gerade mit der Quantität, die mit dem Kali des Salpeters ein neutrales Salz bildet. Hierbei entsteht bei einer gelinden Hitze, von $+ 125^{\circ}$, zweifach schwefelsaures Kali, indem die Hälfte des Salpeters zersetzt wird und die Säure davon in die Vorlage überdestillirt, worauf bei dieser Temperatur nichts mehr übergeht. Die Hitze wird alsdann verstärkt, das Salz fängt an zu schmelzen und die ganze Masse stark sich aufzublähen, so dass sie leicht übersteigen kann. Zugleich erfüllt ein rother Rauch die Gefässe, und es entwickelt sich Sauerstoffgas, welches durch die Ableitungsröhre der Vorlage entweicht. Die überdestillirende Säure wird zuletzt dunkelroth. Man hatte bald erkannt, dass diese Erscheinungen auf einer Zersetzung der Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoffgas beruhten, und man nahm an, dass die wasserhaltige Schwefelsäure nicht so viel Wasser enthielte, als die Salpetersäure nöthig hätte, zufolge dessen der Theil der Salpetersäure, welcher dieses zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser nicht vorfand, zersetzt würde und Sauerstoffgas entwickelte. Auf den Grund dieser Annahme schlug Phillips die Anwendung der doppelten Menge Schwefelsäure vor, und es glückte ihm, die ganze Menge der Salpetersäure fast ohne alle Zersetzung zu erhalten; er glaubte zu finden, dass die Salpetersäure $1\frac{1}{2}$mal so viel Wasser aufgenommen habe, als die Schwefelsäure, in der zur Bildung von neutralem schwefelsauren Kali erforderlichen Menge angewandt, hätte liefern können. Mitscherlich zeigte hierauf, dass die Ursache der Zersetzung der Säure nicht in einem Mangel an Wasser besteht, sondern darin, dass bei $+ 125^{\circ}$ die Schwefelsäure den Salpeter nicht weiter zersetzen kann, als bis sie mit seinem Kali zweifach schwefelsaures Salz

gebildet hat. Das so gebildete saure Salz vermag erst bei einer höheren Temperatur den übrigen Salpeter zu zersetzen und sich mit seinem Kali zu neutralem Salz zu verbinden; allein diese Temperatur ist schon so hoch, dass die Salpetersäure davon zersetzt wird, gleich wie es bekanntlich mit den Dämpfen der concentrirten Säure der Fall ist, wenn man sie durch eine bis zu demselben Grade erhitzte Röhre treibt.

Die Produkte dieser beiden verschiedenen Bereitungsmethoden der Salpetersäure sind von einander sehr verschieden.

Die bei ersterer Operation in die Vorlage übergegangene Säure ist entweder ganz farblos, oder besitzt nur eine schwach gelbliche Farbe. Sie ist wasserhaltige Salpetersäure in ihrem concentrirtesten Zustand. Wasserfreie Salpetersäure hat man noch nicht darstellen können. Die gelbliche Farbe, welche die Säure zuweilen hat, rührt von einer geringen Menge salpetriger Säure her, die sich öfters zu Ende der Operation bildet. Das specifische Gewicht dieser Säure ist 1,522 bei + 12°. Bei gelindem Erhitzen geht die salpetrige Säure weg, die Farbe verschwindet und das spec. Gewicht vermindert sich zu 1,521. Nach Mitscherlich enthält die Säure von 1,522 spec. Gewicht 13,83 p. Ct. Wasser, was weniger ist, als sie enthalten müsste, wenn sie alles Wasser, welches die Schwefelsäure abgeben konnte, aufgenommen hätte; allein nach Austreibung der salpetrigen Säure enthält die Säure von 1,521 spec. Gewicht $14\frac{1}{4}$ p. Ct. Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{5}$ vom Sauerstoffgehalt der Salpetersäure ist und also die richtige Proportion ausmacht. Phillips, der vorher die Zusammensetzung der wasserhaltigen Salpetersäure untersucht hatte, fand darin 19,84 p. Ct. Wasser, was, nach einer gleichen Quantität wasserfreier Säure berechnet, $1\frac{1}{2}$mal so viel beträgt, als Mitscherlich fand. Es ist unbekannt, ob die von Phillips untersuchte Säure, deren spec. Gewicht 1,5033 war, zufälligerweise diese grössere Wassermenge enthielt, oder ob wirklich eine solche bestimmte Verbindung von Salpetersäure mit Wasser existirt. Die höchst concentrirte wasserhaltige Säure bildet in der Luft einen weissen Rauch, indem ihr Dampf die Luftfeuchtigkeit condensirt, ähnlich wie es bei der wasserfreien Schwefelsäure der Fall ist. Bei einem

specifischen Gewichte von 1,522 kocht die Salpetersäure, nach Mitscherlich, bei + 86°. Wird sie überdestillirt, so erleidet sie durch den Einfluss der Hitze eine theilweise Zersetzung und man erhält ein stark gelb gefärbtes Destillat. Der Kochpunkt der von salpetriger Säure völlig befreiten Säure ist noch nicht bestimmt. Werden die Dämpfe der wasserhaltigen Säure durch eine bis zum anfangenden oder kaum anfangenden Glühen erhitzte Porzellanröhre getrieben, so wird ein grosser Theil der Säure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zersetzt; hat man aber die Röhre bis zum Weissglühen erhitzt, so wird die Säure, nach Mitscherlich, in Sauerstoffgas und Stickgas zersetzt. Wird die Säure in Sonnenschein gestellt, so färbt sie sich in zunehmendem Grade gelb, und beim Oeffnen des Gefässes wird etwas Sauerstoffgas mit Heftigkeit ausgestossen. Diess findet öfters schon nach einer Stunde statt. Durch einen grösseren Wassergehalt wird diese Zersetzbarkeit vermindert, und bei einer gewissen Verdünnung ist die Wirkung des Sonnenlichts unmerklich. Die concentrirte Säure muss daher, wenn man sie farblos erhalten will, entweder im Dunkeln, oder in einer mit einem undurchsichtigen Futteral umgebenen Flasche aufbewahrt werden. — Sie erstarrt erst bei ungefähr — 40°; eine wasserhaltigere Säure aber bei einem geringeren Kältegrad. Sie hat eine grosse Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, welches sie, gleich der Schwefelsäure, in schlecht verschlossenen Gefässen aus der Luft anzieht. Sie entzieht das Wasser den Auflösungen mehrerer ihrer Salze, so dass diese dadurch ausgeschieden werden, was auch selbst mit solchen der Fall ist, die in Wasser sehr leicht auflöslich sind, wie z. B. salpetersaure Kalkerde und salpetersaures Kupferoxyd, und welche dann in Gestalt krystallinischer Pulver niederfallen. Wahrscheinlich kann sich die Salpetersäure, gleich der Schwefelsäure, in mehreren bestimmten Verhältnissen mit Wasser verbinden; allein ausser dem schon erwähnten kennen wir nur noch eins mit Sicherheit. Diese Verbindung ist von Dalton entdeckt worden; derselbe fand, dass bei Destillation einer schon verdünnten Salpetersäure zuerst fast nur Wasser übergeht und dass sich der Kochpunkt der Säure zunehmend erhöht, bis er auf + 120° gestiegen ist, wo er stationär bleibt; das spec. Gewicht der Säure ist dann 1,42

und sie destillirt nun unverändert über. Ist dabei der Kochpunkt der Säure niedriger als 120° und ihr spec. Gewicht grösser als 1,42, so destillirt zuerst eine concentrirtere Säure über, indem der Kochpunkt bis zu 120° steigt, worauf die Säure in der Retorte wieder 1,42 Gewicht hat. Eine Salpetersäure von diesem Wassergehalte enthält, in runden Zahlen, 60 p.Ct. Säure und 40 p.Ct. Wasser. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich darin zum Sauerstoff der Säure = 4 : 5. Mitscherlich hat diese Verhältnisse etwas anders angegeben. Nach ihm fällt der Kochpunkt der Säure zwischen 120°,5 und 121°, und ihr spec. Gewicht ist 1,40. Ihr Wassergehalt ist dann grösser und nähert sich dem Verhältniss, dass Säure und Wasser gleich viel Sauerstoff enthalten. Würde man bei der Destillation einer Salpetersäure von grösserem spec. Gewicht als 1,42, das Destillat untersuchen, so würde man gewiss noch andere bestimmte Verbindungen zwischen dieser Säure und Wasser kennen lernen.

Bei der Bereitung der Salpetersäure kann man gleich anfangs die Quantität Wasser zusetzen, die zur Erhaltung einer Säure von 1,40 oder 1,42 spec. Gew. erforderlich ist, nämlich ungefähr $\frac{4}{10}$ vom Gewicht des Salpeters, und diese Bereitungsart hält man für vortheilhafter, da Salpetersäure selbst von diesem spec. Gewicht selten angewendet wird, sondern in der Regel eine noch verdünntere, und da man auf diese Weise eine Zersetzung der Säure nicht zu befürchten hat. Dafür aber geht die Operation langsamer, weil das saure schwefelsaure Kali die verdünnte Säure stärker zurückhält als die concentrirte, und die Masse befindet sich in einem fortwährenden und spritzenden Kochen, so dass die Säure nachher umdestillirt werden muss, wenn man sie mit Sicherheit von allem, durch das Spritzen mechanisch mit übergeführten sauren schwefelsauren Kali befreit haben will.

Das Produkt von derjenigen Bereitungsmethode der Salpetersäure, wobei gerade so viel Schwefelsäure angewendet wurde, als zur Bildung eines neutralen Salzes mit dem Kali des Salpeters erforderlich war, ist eine dunkelrothe, ganz undurchsichtige Flüssigkeit, über welcher ein dunkelrothes Gas steht, welches nach beendigter Operation sowohl die Retorte als Vorlage erfüllt. Aber diess rührt daher, dass während dieser Operation eine bedeutende Menge Salpeter-

säure in salpetrige Säure verwandelt worden ist, die sich in der Salpetersäure aufgelöst hat und die Ursache ihrer Farbe ist. Wegen des rothen Rauches, den sie ausstösst, wurde sie ehemals *Acidum nitri fumans* genannt. Bei der salpetrigen Säure werde ich auf diese rothe Säure zurückkommen, und bemerke hier nur, dass die salpetrige Säure durch Kochen daraus ausgetrieben werden kann, so dass in der Retorte eine klare und farblose Säure zurückbleibt. Aber hierbei muss man noch während des Kochens die Vorlage wegnehmen, so wie die Säure farblos geworden ist; denn lässt man den Apparat mit anliegender Vorlage erkalten, so saugt die Säure in der Retorte während dessen wieder viel von der überdestillirten rothen Säure auf und wird wieder gefärbt.

Im Handel kommt eine Art verdünnte farblose Salpetersäure vor, die man Scheidewasser nennt. Man gewinnt sie aus Salpeter, der (wie zur Bereitung der Schwefelsäure) mit gebranntem Eisenvitriol gemengt wird, wobei diese Salze ihre Bestandtheile umtauschen. Das Kali des Salpeters verbindet sich mit der Schwefelsäure des Vitriols zu schwefelsaurem Kali, und die Salpetersäure mit dem Eisenoxyd zu salpetersaurem Eisen, von welchem die Säure bei höherer Temperatur leicht wieder getrennt werden kann. Die Destillation geschieht in grossen eisernen Retorten, die inwendig mit einer dicken Kruste von rothem Eisenoxyd überzogen werden, damit sie die Säure nicht auflöse. Die Salpetersäure wird in grossen Glasgefässen aufgefangen, in welche man Wasser gegossen hat. Durch die Hitze wird ein grosser Theil der Säure zerlegt und dadurch das Glas inwendig blutroth gefärbt; sie löst sich aber nachher im Wasser wieder auf und saugt den grössten Theil des entwickelten Sauerstoffgases ein. Die erhaltene Säure ist roth und ziemlich concentrirt, wird aber vor dem Verkaufe mit Wasser verdünnt. Bei dieser Verdünnung wird ein Theil der salpetrigen Säure in entweichendes Stickoxydgas und in Salpetersäure, die in der Flüssigkeit bleibt, zersetzt. Etwas salpetrige Säure bleibt immer noch zurück, besonders in frisch bereitetem Scheidewasser, und ist die Ursache seines eigenthümlichen Geruchs; die verdünnte reine Säure ist geruchlos. Durch Kochen kann die noch zurückgebliebene salpetrige

Säure theils zersetzt, theils ausgetrieben werden. Ein untadelhaftes Scheidewasser muss 1,22 spec. Gewicht haben, farblos sein und beim Verdunsten auf einem Uhrglas keinen salzartigen Rückstand geben.

Ueber den Gehalt an wasserfreier Säure in der gewöhnlichen Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewicht hat Ure folgende Tabelle geliefert:

Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.
1,5000	79,700	1,3978	55,790	1,2341	31,880
1,4980	78,903	1,3945	54,993	1,2277	31,083
1,4960	78,106	1,3882	54,196	1,2212	30,286
1,4940	77,309	1,3833	53,399	1,2148	29,489
1,4910	76,512	1,3783	52,602	1,2084	28,692
1,4880	75,715	1,3732	51,805	1,2019	27,895
1,4850	74,918	1,3681	51,068	1,1958	27,098
1,4820	74,121	1,3630	50,211	1,1895	26,301
1,4790	73,324	1,3579	49,414	1,1833	25,504
1,4760	72,527	1,3529	48,618	1,1770	24,707
1,4730	71,730	1,3477	47,820	1,1709	23,910
1,4700	70,933	1,3427	47,023	1,1648	23,113
1,4670	70,136	1,3376	46,226	1,1587	22,316
1,4640	69,339	1,3323	45,429	1,1526	21,519
1,4600	68,542	1,3270	44,632	1,1465	20,722
1,4570	67,745	1,3216	43,835	1,1403	19,925
1,4530	66,948	1,3163	43,038	1,1345	19,128
1,4500	66,155	1,3110	42,241	1,1286	18,331
1,4460	65,354	1,3056	41,444	1,1227	17,534
1,4424	64,557	1,3001	40,647	1,1168	16,737
1,4385	63,760	1,2947	39,850	1,1109	15,940
1,4346	62,963	1,2887	39,053	1,1051	15,143
1,4306	62,166	1,2826	38,256	1,0993	14,346
1,4269	61,369	1,2765	37,459	1,0935	13,549
1,4228	60,572	1,2705	36,662	1,0878	12,752
1,4189	59,775	1,2644	35,865	1,0821	11,955
1,4147	58,978	1,2583	35,068	1,0764	11,158
1,4107	58,181	1,2523	34,271	1,0708	10,361
1,4065	57,384	1,2462	33,474	1,0651	9,564
1,4023	56,587	1,2402	32,677	1,0595	8,767

Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.	Spec. Gew.	Procente an Säure.
1,0540	7,970	1,0320	4,782	1,0159	2,391
1,0485	7,173	1,0267	3,985	1,0106	1,594
1,0430	6,376	1,0212	3,188	1,0053	0,797
1,0375	5,579				

Bedient man sich zur Bereitung der Salpetersäure eines Salpeters, welcher nicht mit besonderer Sorgfalt vor der Destillation von Kochsalz gereinigt worden ist, was immer die ökonomischeste Art wäre, reine Salpetersäure zu erhalten, so enthält die daraus bereitete Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure. Um sie davon zu befreien, vermischt man sie mit einer concentrirten Auflösung von Silber in Salpetersäure. Das Silber verbindet sich dabei mit dem Chlor der Chlorwasserstoffsäure zu unlöslichem Chlorsilber, welches niederfällt. Hat sich die Säure geklärt, so wird sie abgefüllt und nochmals überdestillirt, um sie von dem im Ueberschuss zugesetzten salpetersauren Silberoxyd zu reinigen.

Die Salpetersäure besteht aus 26,15 Th. Stickstoff und 73,85 Sauerstoff, oder 100 Th. Stickstoff sind darin mit 282,409 Sauerstoff verbunden. Diess beträgt 2 Volumen Stickgas auf 5 Volumen Sauerstoffgas. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 14,77. — Das Atom der Salpetersäure besteht aus 2 Atomen Stickstoff und 5 Atomen Sauerstoff und wiegt 677,36. Es wird durch $\ddot{\ddot{\text{N}}}$ ausgedrückt. Die wasserhaltige Säure von 1,521 besteht aus 1 Atom Wasser und 1 Atom Säure, $= \dot{\text{H}}\ddot{\ddot{\text{N}}}$, und die von 1,40 aus 1 Atom Säure und 5 Atomen Wasser.

Die Salpetersäure gehört zu den stärksten Säuren und folgt in dieser Hinsicht gleich nach der Schwefelsäure. Dem Chemiker ist sie eins der unentbehrlichsten Reagentien. Die Leichtigkeit, womit sie ihren Sauerstoff abgiebt, macht sie zu einem der geeignetsten und gewöhnlichsten Mittel, um auf nassem Wege andere Körper zu oxydiren. Die concentrirteste greift indessen dieselben öfters schwächer an, als eine selbst sehr verdünnte. Eisen- oder Zinnspäne z. B. kann man mit der Säure von 1,522 kochen, ohne dass diese Metalle angegriffen werden. Zink dagegen wird äusserst heftig davon oxydirt. Von einer verdünnten Salpetersäure

wird Eisen so heftig oxydirt, dass beim Aufgiessen einer gewissen geringeren Menge Säure auf Eisenfeilspäne die Masse nach einigen Augenblicken glühend wird. Eine glühende Kohle, auf die höchst concentrirte Säure geworfen, verbrennt auf ihre Kosten mit vermehrtem Glanz. Verdünnte Salpetersäure greift die meisten nicht oxydirten Körper schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur an. Andere, wie z. B. Kohle und Schwefel, werden erst im Kochen davon oxydirt. In allen diesen Fällen wird sie zersetzt in Sauerstoff, welcher sich mit dem Körper, auf den sie einwirkt, vereinigt, und in Stickoxydgas, welches mit Aufbrausen entweicht. Höchst selten wird sie von einem Körper so zersetzt, dass sich in der Flüssigkeit salpetrige Säure bildet und keine Gasentwickelung statt findet. Beispiele der Art bieten das Silber und Palladium dar, wenn sie in der Kälte in der Säure aufgelöst werden. — Von denjenigen Körpern, die bei der Auflösung in verdünnten Säuren Wasserstoffgas entwickeln, wird sie so zersetzt, dass sich theils ein Gemenge von Stickoxydulgas mit Stickoxydgas entwickelt, theils so, dass zugleich Salpetersäure und Wasser in einem solchen gegenseitigen Verhältniss zersetzt werden, dass sich der Stickstoff der Säure mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammoniak verbindet, welches mit einer gewissen Menge Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniak in Verbindung tritt. Aus diesem Grunde bildet sich in vielen Fällen Ammoniak bei Behandlung von Körpern mit Salpetersäure, wiewohl diese Bildung nicht eher zu bemerken ist, als bis man das Ammoniak aufsucht. Löst man Zink in sehr verdünnter Salpetersäure auf, so entsteht zu gleicher Zeit salpetersaures Ammoniak und Stickoxydulgas; bei der Oxydation von Zinn durch Salpetersäure erhält man dasselbe Salz und Stickoxydgas; und endlich bei der Auflösung von Eisen in einer sehr verdünnten, von salpetriger Säure freien Salpetersäure entwickelt sich kein Gas, sondern das Eisen oxydirt sich zu Oxydul auf gemeinschaftliche Kosten der Säure und des Wassers in einem solchen Verhältniss, dass sich ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxydul bildet. Das Eisen löst sich dabei, dem Anscheine nach, wie ein Salz im Wasser auf, und die Temperatur der Flüssigkeit erhöht sich. Ist die Säure concentrirter oder die Temperatur

nahe + 100°, so entwickelt sich Stickoxydgas, aber unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammoniak, und die Flüssigkeit enthält dann ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxyd. — Organische Stoffe werden eben so wohl von der verdünnten, als von der concentrirten Säure angegriffen. Von der letztern werden sie grösstentheils in Kohlensäure und Wasser umgewandelt, und verschiedene erhitzen sich damit bis zur Entzündung; z. B. wenn man $\frac{1}{3}$ Loth Sandelöl mit $\frac{1}{2}$ Loth rauchender Salpetersäure mischt, so entsteht unter starkem Aufbrausen ein rother und dicker Rauch, und die Masse geräth mit einer hohen und schönen Flamme in Brand. Ein Loth Terpenthinöl, mit $\frac{1}{2}$ Loth concentrirter Salpetersäure vermischt, entzündet sich ebenfalls. — Verdünnte Salpetersäure verwandelt die meisten Pflanzen- und Thierstoffe in Oxalsäure, Aepfelsäure und Kohlensäure, bisweilen zugleich in eine Art Fett und in Blausäure, oder auch in verschiedene ganz eigenthümliche Verbindungen, deren nähere Beschreibung besondere Kapitel in der Pflanzen- und in der Thier-Chemie ausmachen werden. Die meisten thierischen Körper werden davon gelb gefärbt. Man benutzt diese Eigenschaft der Säure, um auf gefärbte Wollenzeuche gelbe Figuren zu drucken; denn die Salpetersäure zerstört die Farbe des Zeuches und bringt dafür die gelbe hervor. Auch bedient man sich der Salpetersäure als eines Räucherungsmittels gegen ansteckende Krankheiten, besonders in Zimmern, in welchen sich Brustkranke oder solche Kranke befinden, welche Chlor nicht vertragen. Man gebraucht zu diesem Zwecke feingeriebenen Salpeter und concentrirte Schwefelsäure, welche in einer Theetasse gelinde mit einander erhitzt werden. Die Salpetersäure hat ausserdem eine sehr ausgedehnte Anwendung in den Künsten und Gewerben.

2. Salpetrige Säure.

Der rothe Rauch, welcher sich bei der Bereitung der Salpetersäure bildet, ist eine eigene, weniger Sauerstoff enthaltende Säure, die salpetrige Säure. Sie hat eine grosse Verwandtschaft zur Salpetersäure, vereinigt sich damit in grosser Menge und bildet in dieser Verbindung die rothe

rauchende Säure, welche in der schwedischen Pharmakopoe den Namen *Acidum nitroso-nitricum* führt. Für sich und in isolirter Gestalt kann sie nur dargestellt werden, wenn man Stickoxydgas mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Sauerstoffgas mischt und das Gemisch stark abkühlt, wobei die Gase, nach Dulong's Versuchen, sich zu einer dunkelgrünen, bei — 20° farblos werdenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten. Geschieht die Mischung über Quecksilber und bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, so erhält sie sich in der Gestalt eines dunkelgelblichrothen Gases. In Berührung mit der Luft verdunstet sie sehr schnell und bildet ein rothes Gas; und wenn sie sich einmal mit einem anderen Gase vermischt hat, so ist ein sehr hoher Grad von Kälte erforderlich, um sie wieder zu condensiren.

Mischt man diese Säure mit Wasser, so wird sie zum Theil zersetzt, es wird Stickoxydgas mit heftigem Aufbrausen entwickelt und eine Verbindung von Salpetersäure, salpetriger Säure und Wasser gebildet. Dieselbe Zerlegung geht vor sich, wenn man sie mit Alkalien oder Erden zu verbinden versucht. Die salpetrige Säure wird überhaupt leichter als die Salpetersäure, zerlegt; daher besitzt auch eine Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, ein grösseres Vermögen, gewisse andere Körper zu oxydiren, als die reine Salpetersäure.

Obgleich die salpetrige Säure sich nicht unmittelbar mit den Alkalien und Erden vereinigen kann, so können doch solche Verbindungen auf Umwegen hervorgebracht werden. Wenn man z. B. salpetersaures Kali oder Baryterde gelinde glüht, so entweicht Sauerstoff und es bleibt ein im Wasser lösliches salpetrigsaures Salz zurück. Eine andere Art, salpetrigsaure Salze zu bilden, besteht darin, dass man salpetersaures Bleioxyd im Wasser auflöst und mit metallischem Blei kocht, wodurch basisches salpetrigsaures Blei gebildet wird, welches nachher durch saure schwefelsaure Salze zerlegt werden kann, so dass die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd und die salpetrige Säure mit der Base des schwefelsauren Salzes sich verbindet.

Die salpetrige Säure besteht aus 37,11 Th. Stickstoff und 62,89 Sauerstoff, oder 100 Th. Stickstoff sind darin mit 169,469 Sauerstoff verbunden, was 2 Volumen des ersteren

auf 3 Vol. des letzteren ausmacht. Ihre Sättigungscapacität ist 20,96 oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Ihr Atom besteht aus 2 Atomen Stickstoff und 3 Atomen Sauerstoff und wiegt 477,036. Sein Zeichen ist N̈.

Auf organische Körper übt sie dieselbe Wirkung aus, wie die Salpetersäure, und thierische Körper werden davon noch mehr gelb gefärbt, als von letzterer. — Mit einigen Säuren, namentlich mit Schwefelsäure und Salpetersäure, geht sie Verbindungen ein.

Schwefelsäure und salpetrige Säure. Man erhält diese Verbindung, wenn man 4 Maass Stickoxydgas und 1 Maass Sauerstoffgas zusammen in concentrirte Schwefelsäure leitet. Die salpetrige Säure wird von der Schwefelsäure zurückgehalten, und man bekommt eine krystallisirte Masse, die aus wasserhaltiger Schwefelsäure und salpetriger Säure besteht. Diese Verbindung schmilzt bei gelinder Wärme, erstarrt aber beim Erkalten wieder. Die geschmolzene Doppelsäure hat, nach Henry, 1,831 spec. Gewicht. Bei Erhitzung über + 133° wird sie zerlegt, und zwar so, dass Stickoxyd in Gasgestalt entweicht und eine Verbindung von Schwefelsäure und Salpetersäure zurückbleibt, aus welcher die letztere durch Destillation nicht abgeschieden werden kann, vermuthlich weil ihr das Wasser mangelt, ohne welches sie nicht erhalten werden kann. Wird die krystallisirte Doppelsäure mit Wasser vermischt, so entwickelt sich Stickoxydgas, und wenn nach und nach mehr Wasser zugesetzt wird, so entsteht das bei der rothen rauchenden Salpetersäure gewöhnliche Farbenspiel, wovon sogleich weiter unten die Rede sein wird.

Wahrscheinlich kann diese Verbindung nicht ohne Wasser bestehen; denn wenn man schwefligsaures Gas und Stickoxydgas mit Sauerstoffgas mischt, so entstehen zwar rothe Dämpfe, allein die krystallisirte Doppelsäure wird nicht eher als beim Zutritt von etwas Wasser gebildet, wo sie an der inneren Seite des Glases, wie Eis an den Fensterscheiben, anschiesst. Daraus sieht man, dass die Gase, so lange sie im wasserfreien Zustande waren, nicht auf einander wirkten, welches gleichwohl geschehen müsste, wenn nicht zu ihrer Vereinigung Wasser erfordert würde.

Nach einer Analyse von Henry enthält diese Verbin-

dung 68,4 p. Ct. wasserfreie Schwefelsäure. Da die Säure als wasserhaltige Säure darin enthalten ist, so folgt daraus, dass, wenn man von den übrigen 31,6 Theilen 15,3 für das Wasser abzieht, 16,3 für die salpetrige Säure bleiben; das heisst, die Schwefelsäure darin würde 4mal so viel Sauerstoff enthalten, als die salpetrige Säure. Stellt man sich diesen Körper als eine Verbindung von schwefelsaurem Wasser mit schwefelsaurer salpetriger Säure und die Schwefelsäure zwischen letzterer und dem Wasser gleich vertheilt vor, so folgt daraus, dass sie gerade diejenige Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser enthält, welche am leichtesten krystallisirbar ist. — Nach einer Untersuchung von Gaultier de Claubry besteht dieser Körper aus 65,59 Schwefelsäure, 23,83 salpetriger Säure und 10,45 Wasser, welche Zahlen sich dem Verhältniss von 5 Atomen Schwefelsäure, 2 At. salpetriger Säure und 4 At. Wasser nähern. Da die Resultate beider Versuche bedeutend von einander abweichen und die letzteren keine grössere Wahrscheinlichkeit für sich haben als die ersteren, so bedarf dieser Gegenstand einer erneuerten Untersuchung.

Salpetersäure und salpetrige Säure. Diese Verbindung ist in der vorher erwähnten rothen, rauchenden Salpetersäure aufgelöst enthalten. Man hatte sie lange mit der salpetrigen Säure selbst verwechselt, bis Dulong den Unterschied zwischen beiden nachwies und die Art angab, wodurch sie von der überflüssigen Salpetersäure, die sie gewöhnlich enthält, geschieden werden kann.

Diese Verbindung der salpetrigen Säure mit Salpetersäure kann man aus einer recht dunkelrothen, rauchenden Salpetersäure ziemlich rein erhalten, wenn man eine solche im Wasserbade in eine stark abgekühlte Vorlage überdestillirt, indem man die Destillation nicht so lange fortsetzt, bis die in der Retorte zurückbleibende Säure farblos geworden ist. Die übergegangene Säure ist dunkelroth, und die in der Vorlage enthaltene Luft ist mit so tief rothen Dämpfen gemengt, dass sie bei einer Temperatur von + 18° ganz undurchsichtig ist. — Mitscherlich hat gefunden, dass, wenn man bei dieser Operation die Vorlage künstlich bis zu oder unter — 10° abkühlt, und die Destillation bei einer langsam erhöhten Temperatur geschieht, so dass so wenig

Salpetersäure als möglich übergeht, in der Vorlage sich zweierlei Flüssigkeiten ansammeln, die sich nach dem Zusammenschütteln wieder trennen. Von diesen ist die leichtere oder obere Schicht die Verbindung der Salpetersäure mit salpetriger Säure mit einem höchst geringen Ueberschuss von ersterer, und die untere eine Auflösung der vorhergehenden in Salpetersäure, in dem Maasse damit gesättigt, als sie es bei dieser Temperatur sein kann, nämlich mit einem Gehalte von ungefähr $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts. Es ist leicht, eine jede dieser Flüssigkeiten für sich zu nehmen.

Diese Verbindung kann ferner auch erhalten werden durch Destillation von trockenem salpetersauren Bleioxyd in einer Retorte bei Rothglühhitze; die sich entwickelnden gasförmigen Substanzen werden in eine bis zu — 20° abgekühlte, kleine Vorlage geleitet. Endlich kann man sich diese Verbindung verschaffen, indem man 2 Volumen Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas vermischt, und dieses Gemisch langsam durch eine bis zu — 20° abgekühlte Glasröhre gehen lässt. In diesem Falle ist es aber nothwendig, dass das Gasgemisch keine fremde Gase enthalte, weil sonst die so flüchtige Säure von ihnen fortgeführt wird.

Die condensirte und liquide Säure ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur roth. Bei einer niedrigeren Temperatur wird sie orangegelb; bei — 10° ist sie gelb, und bei — 20° noch heller oder selbst farblos. Ihr spec. Gewicht ist 1,451. Sie kocht bei + 28°, und bei — 40° gesteht sie zu einer weissen Masse.

Diese Verbindung wird zum Theil zerlegt, wenn man Wasser zusetzt; es entwickelt sich Stickoxyd in Gasform, und dadurch vermehrt sich verhältnissmässig die Menge der Salpetersäure, so wie sich die salpetrige Säure zugleich vermindert. Doch wird die letztere nicht gänzlich zerlegt, so dass in der, unter dem Namen Scheidewasser vorkommenden, gemeinen verdünnten Salpetersäure noch eine bedeutende Menge salpetrige Säure enthalten ist, von welcher das Scheidewasser seinen eigenthümlichen Geruch hat. Man kann deren Anwesenheit auch entdecken, wenn man die Säure mit Bleioxyd (Glätte) bis zur vollen Sättigung digerirt, wobei die Lösung gelb wird, wenn sie salpetrigsaures Blei mit enthält.

Diese Doppelsäure hat übrigens die Eigenschaft, bei der Verdünnung mit Wasser ihre Farbe zu verändern, so dass sie, je mehr nach und nach Wasser zugesetzt wird, aus dem Rothen in's Gelbe, aus diesem in's Grüne, dann in's Blaue übergeht, endlich aber farblos wird. Dabei wird durch jeden neuen Zusatz von Wasser Stickoxydgas entwickelt, bis die Säure farblos geworden ist. Die wasserfreie Doppelsäure kann indessen mit einer geringen Menge Wassers gemischt werden, ohne dass eine Gasentwickelung dabei entsteht.

Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindung sind die Meinungen getheilt. Die meisten Chemiker betrachten sie als eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs. Da sie aus der Vereinigung von 2 Volumen Stickoxydgas und 1 Vol. Sauerstoffgas entsteht, und da ersteres sein halbes Volumen Sauerstoffgas enthält, so geht hieraus allerdings hervor, dass die Verbindung aus 1 Volumen Stickgas und 2 Volumen Sauerstoffgas besteht. Sie würde dann zwischen salpetriger Säure und Salpetersäure stehen. Jene Chemiker nennen dieselbe salpetrige Säure und geben der Säure, die ich unter diesem Namen beschrieben habe, den Namen untersalpetrige Säure (*acide hyponitreux*). Der Grund, warum ich dieser Ansicht nicht beitreten kann, ist der, dass sich die in Rede stehende Säure, so viel man bis jetzt weiss, weder direkt noch indirekt mit irgend einer Basis verbinden, dass sie also keine Salze bilden kann, sondern dass sie von den Salzbasen stets in Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxydgas zerlegt wird. Sie kann also nicht als eine für sich bestehende Säure betrachtet und als solche benannt werden. Bei dem Phosphor, dem Arsenik, dem Chlor, diesen hinsichtlich ihrer Sauerstoffverbindungen dem Stickstoff so analogen Körpern, nennen wir phosphorige, arsenige, chlorige Säure diejenige, welche 3 Volumen Sauerstoff auf 2 Vol. Radikal enthalten; beim Stickstoff müssen wir consequent bleiben und dieselbe Ansicht beibehalten.

Offenbar enthält dieses Liquidum, welches ich hier als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure beschrieben habe, diese beiden Säuren in einem solchen Verhältniss, dass beide dieselbe Menge Stickstoff enthalten, und dass sich der Sauerstoff der salpetrigen Säure zu dem der Salpe-

Salpetersäure = 3:5 verhält, das heisst, dass sie aus 1 Atom Salpetersäure, verbunden mit 1 Atom salpetriger Säure, besteht, wesshalb sie auch von einigen französischen Chemikern Untersalpetersäure (*Acide hyponitrique*) genannt wird. Auf der andern Seite ist es eben so klar, dass dieses Liquidum als ein salpetersaures Stickoxyd betrachtet werden kann, worin die Säure 2mal so viel Stickstoff und 5mal so viel Sauerstoff als das Stickoxyd enthält. Für diese Ansicht könnte man anführen, dass sich diese Verbindung, wie wir sehen werden, unmittelbar aus Stickoxydgas und Salpetersäure hervorbringen lässt, und dass sie durch Wasser und Salzbasen meistentheils in diese beiden Bestandtheile zerlegt wird. Es ist jetzt unmöglich, mit Gewissheit zu entscheiden, welche von diesen Ansichten die richtigere ist; ich werde daher die Zusammensetzung von 100 Th. dieser Verbindung nach allen drei Ansichten angeben:

Stickstoff.	Sauerstoff.	Salpetersäure.	Salpetrige Säure.	Salpetersäure.	Stickoxyd
$\dddot{N}$ oder $\dot{N}$		$\dddot{N} + \ddot{N}$		$\dot{N} + \ddot{N}$	
30,33	69,67	57,66	41,34	78,21	21,78

3. Stickstoffoxyd.

Diese Oxydationsstufe des Stickstoffs ist ein Gas und pflegt abgekürzt Stickoxydgas (auch Salpetergas) genannt zu werden. Es bildet sich in den meisten Fällen, wenn Salpetersäure durch Metalle oder andere brennbare Körper zerlegt wird. Selten ist es rein, sondern häufig mit Stickgas, Kohlensäuregas und Stickoxydulgas vermischt.

Am reinsten wird es bereitet, wenn man Kupfer oder Quecksilber in der Wärme in gewöhnlichem Scheidewasser auflöst. Die Auflösung geschieht in einer kleinen Retorte, die so viel als möglich gefüllt wird, ohne dass die Masse beim Kochen überlaufen kann, und das Gas wird nicht eher aufgefangen, als bis die atmosphärische Luft aus dem Gefässe ausgetrieben ist, was der Fall ist, wenn das Innere der Retorte nicht mehr roth gefärbt erscheint. Man muss es über ausgekochtem Wasser auffangen, damit es nicht durch den Stickstoffgehalt der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft verunreiniget wird.

Dieses Gas ist farblos, verändert die blauen Pflanzenfar-

ben nicht, färbt aber mehrere thierische Stoffe gelb, tödtet Thiere, und erstickt das Feuer. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0392. Wasser nimmt davon, nach Henry, $\frac{1}{18}$ bis $\frac{1}{20}$ seines Volumens auf, wenn es luftfrei ist. Enthält dasselbe aber atmosphärische Luft, so löst es bis 0,118 seines Volumens auf. Mit fetten und flüchtigen Oelen verbindet es sich chemisch und giebt ihnen eine grössere Consistenz.

Die ausgezeichneteste Eigenschaft dieser Gasart ist, dass sie mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft ein rothes Gas bildet, welches gasförmige salpetrige Säure ist. 100 Maass Stickoxydgas nehmen 25 Maass Sauerstoff auf, um sich in salpetrige Säure, 50 Maass, um sich in die Verbindung von salpetriger Säure mit Salpetersäure, und 75 Maass, um sich in Salpetersäure zu verwandeln. Man benutzte diese Eigenschaft des Gases eine Zeit lang zu eudiometrischen Proben, fand aber endlich, dass die Resultate unrichtig wurden, weil das Gas, nach Verschiedenheit der Mischungen, verschiedene Mengen Sauerstoff aufnahm.

Vermischt man Stickoxydgas mit Schwefel- oder Phosphor-Wasserstoffgas, so werden diese zum Theil zerlegt; der Schwefel oder Phosphor wird abgesetzt und das Gas in Stickoxydulgas verwandelt. Bei einer höheren Temperatur, wenn es z. B. durch glühende Glasröhren geleitet wird, erleidet es für sich keine Veränderung, wird aber von brennbaren Körpern, die man in die Glasröhre bringt, zerlegt und in Stickgas umgewandelt. Durch elektrische Schläge wird es in Stickgas und Salpetersäure verwandelt. Mit Wasserstoffgas gemengt und der Einwirkung frisch geglühten Platinschwammes ausgesetzt, wird das Gemenge allmählig in Wasser und Ammoniak verwandelt, dadurch, dass sich der Wasserstoff mit den beiden Bestandtheilen des Gases verbindet, und mit dem einen Wasser, mit dem andern Ammoniak bildet. Mit Wasserstoffgas vermischt und angezündet, brennt es mit grüner Flamme, und mit gasförmigem Schwefelkohlenstoff gemengt, verbrennt es mit einer grossen, schön leuchtenden, grünlichen Flamme, die, dem Glanze nach, am meisten der Flamme des brennenden Zinks ähnlich ist. Ein Gemisch von 4 Theilen Ammoniakgas mit 5 Theilen Stickoxydgas kann durch den elektrischen Funken entzündet werden und verbrennt mit einem Knall. Angezündeter Phosphor und stark

glühende Kohle, die man in Stickoxydgas bringt, brennen mit demselben Glanze, wie im Sauerstoffgas; entzündeter Schwefel hingegen verlöscht darin. Der Pyrophor (eine aus Schwefel, Kalium, Kohle und Thonerde zusammengesetzte selbstentzündliche Masse) entzündet sich und brennt in diesem Gase mit einer schönen und hellen Flamme.

Das Stickoxydgas wird von der concentrirten Salpetersäure eingesogen und färbt dieselbe, nach Verschiedenheit der Menge derselben, grün oder roth. Nach Priestley's Angaben können 100 Theile Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewichte 90 Gewichtstheile Stickoxydgas aufnehmen. Wird Sauerstoffgas durch diese rothe Säure geleitet, so verliert sie nach und nach ihre rothe Farbe und wird vollkommen oxydirt. Mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Eisenchlorür verbindet es sich sehr leicht und in grosser Menge. Die Flüssigkeit nimmt davon eine beinahe schwarze Farbe an und wird undurchsichtig. Auch von Zinnoxydulauflösungen wird dieses Gas verschluckt. Es kann durch Kochen wieder ausgetrieben werden, wird aber dabei zum Theil zerlegt, entwickelt Stickgas und färbt die Eisensalze roth, d. h. es verwandelt einen Theil des darin befindlichen Eisenoxyduls in Oxyd. Diese Lösung saugt Sauerstoffgas aus der Luft ein, wobei Salpetersäure gebildet und die Flüssigkeit roth und durchsichtig wird. Man hat sie ebenfalls zu Eudiometerproben benutzt; sie giebt aber den Stickgasgehalt in der Luft zu gross an, weil das Stickoxydgas allmählig zersetzt wird.

Man war lange der Meinung, dass, wenn salpetersaures Kali im Glühen unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt werde, sich zuerst salpetrigsaures Kali bilde, und dass, nachdem auch dieses zersetzt worden sei, eine Verbindung von Stickoxyd mit Kali zurückbleibe. Allein die Versuche, welche hierüber neuerlich von Mitscherlich angestellt worden sind, scheinen zu beweisen, dass, wenn hierbei die Hitze in dem Grade verstärkt wird, dass sich auch die salpetrige Säure zersetzt, diese in ihre Bestandtheile, in Sauerstoffgas und Stickgas, die entweichen, zerlegt wird, während theils Kali, theils Kaliumsuperoxyd zurückbleibt. Auch dadurch war keine Verbindung von Stickoxyd mit Kali hervorzubringen, dass man eine Auflösung von kaustischem Kali mit

Stickoxydgas zusammen stehen liess. Das Volumen des Gases vermindert sich zwar etwas dabei; man findet aber dann, dass das Kali salpetrige Säure aufgenommen und das nicht aufgenommene Gas sich in Stickoxydulgas verwandelt hat.

Das Stickoxydgas besteht aus 46,95 Theilen Stickstoff und 53,05 Theilen Sauerstoff, oder auf 100 Theile des ersteren 112,992 Theilen des letzteren, was von beiden gleiche Volumen ausmacht, die sich ohne Verdichtung mit einander verbunden haben. Das Stickoxydgas enthält also $\frac{1}{2}$ Volumen von jedem, und sein Atom besteht aus 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff, $= \dot{N}$.

4. Stickstoffoxydul.

Wenn man dem Stickoxydgase einen Theil seines Sauerstoffs entzieht, so verwandelt es sich in eine andere Gasart, welche das Oxydul des Stickstoffs ist und sich vom Stickoxydgase sehr wesentlich unterscheidet. Man erhält sie, wenn man Stickoxydgas über einer Auflösung von schwefligsaurem Kali, oder über einem Gemenge von Schwefel, Eisenfeile und Wasser, oder über angefeuchteten Eisenspänen, abgesperrt stehen lässt. Das Stickoxydgas tritt dabei einen Theil seines Sauerstoffs an diese Körper ab, und vermindert sich bis zur Hälfte seines Volumens.

Das Stickoxydulgas entsteht auch, wenn Zink in sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst, ferner, wenn Alkohol durch Salpetersäure langsam in Aether verwandelt, und endlich, wenn Stickoxydgas mit Phosphorwasserstoffgas gemengt, oder über glühendes Eisen geleitet wird. Am besten erhält man es indessen aus salpetersaurem Ammoniak. Dieses Salz, von dem weiter unten die Rede sein wird, muss zu diesem Behuf mit einer von Chlorwasserstoffsäure freien Salpetersäure bereitet sein; wenn man es mit gemeinem Scheidewasser macht, muss dieses vorher so lange mit salpetersaurem Silber vermischt werden, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Chlorwasserstoffsäure wird dabei durch das Silberoxyd zersetzt und als Chlorsilber ausgeschieden, und das überschüssig zugesetzte Silbersalz mit kohlensaurem Ammoniak zerlegt, worauf die Lösung filtrirt und bis zum Krystallisiren abgedunstet wird. Das Salz wird in eine Retorte mit Ent-

wickelungsrohr (Fig. 1. Taf. II.) eingelegt, und über der Flamme einer Lampe oder über einigen Kohlen erhitzt. Es schmilzt erst und kommt dann in's Kochen, wobei das Gas in grosser Menge entwickelt wird. Zeigen sich weisse Dämpfe in der Retorte, so ist die Hitze zu stark und es wird ein Theil des Salzes sublimirt. Bei dieser Zerlegung verbindet sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoffe der Salpetersäure zu Wasser, und der Stickstoff desselben mit dem Stickoxyd (welches eigentlich bei der Zersetzung der Säure erzeugt werden würde) zu Stickoxydul; so dass, wenn die Operation richtig geleitet worden ist, man aus dem salpetersauren Ammoniak nichts Anderes erhält, als dieses Gas und Wasser. Das Gas wird über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz in Wasser aufgefangen. Nimmt man dazu reines Wasser, so erleidet man, durch das Einsaugen des Gases im Wasser, einen bedeutenden Verlust. Entwickelt man das Gas aus einem unreinen, Chlor haltigen Salze, so erzeugt sich anfangs eine Menge Chlor, wodurch das Gas verunreinigt wird, und wovon es durch Umschütteln mit Wasser nicht befreit werden kann, weil beide Gasarten ziemlich gleich löslich darin sind. In diesem Falle muss es daher mit einer Lauge von ätzendem Kali, oder mit Kalkwasser umgeschüttelt werden. Noch eine andere Verunreinigung des Gases entsteht, wenn bei seiner Bereitung aus salpetersaurem Ammoniak die Hitze zu stark wird; es entwickelt sich dann ein Theil Ammoniak unzersetzt, und die Salpetersäure wird nur bis zu Stickoxydgas reducirt, welches sich mit dem Stickoxydul vermischt. Es kann grösstentheils durch eine Auflösung von Eisenvitriol weggeschafft werden.

Diese Gasart wurde 1776 von Priestley entdeckt. Davy entdeckte im Jahre 1800 deren Wirkungen bei dem Einathmen und mittelte die Eigenschaften derselben aus, wodurch sie höchst merkwürdig wird; und 1823 entdeckte Faraday, dass dieses Gas durch einen starken Druck zu einem Liquidum condensirt werden kann. Man verfährt dabei auf dieselbe Weise, wie ich bei Condensation des Cyangases anführte, mit dem Unterschiede, dass man salpetersaures Ammoniak in die Röhre legt, und dass hierzu eine viel stärkere Röhre nothwendig ist. Man erhitzt das Ende der Röhre,

worin das Salz liegt, während man das andere künstlich abkühlt. Durch die Hitze wird das Salz zersetzt, und in dem kalten Ende sammeln sich zwei Flüssigkeiten an, von welchen die unterste eine gesättigte Auflösung von Stickoxydul im Wasser, und die obere condensirtes Stickoxydul ist. Bei + 7° Temperatur bedarf es 50 Atmosphären Druck, und zerschmettert daher leicht die Röhren, wesshalb der Versuch mit Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln angestellt werden muss. Das Stickoxydul ist in diesem Zustande ein farbloses, sehr leichtflüssiges Liquidum, welches das Licht weniger als irgend ein anderer bekannter flüssiger Körper bricht. Bei — 23° erhält es sich noch flüssig. Wird das Ende der Röhre, worin es sich befindet, bis zu + 10° erwärmt, und das andere bis zu — 18° abgekühlt, so geräth es in's Kochen und destillirt in das kältere Ende über. Wird die Röhre abgebrochen, so verwandelt es sich mit Explosion in Gas.

Als Gas ist es farblos und ohne Geruch. Es ist schwerer als die atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht verhält sich zu dem der Luft wie 1,527 zu 1,00. — Es wird vom Wasser aufgelöst, welches davon $\frac{3}{4}$ seines Volumens aufnimmt. Das Wasser bekommt davon einen schwach süsslichen Geschmack und einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Der Alkohol nimmt davon etwas mehr als das $1\frac{1}{2}$fache seines Volumens auf. (Siehe die Tabelle Th. I. Seite 430.)

Es wird vom Stickoxydgase nicht verändert, auch nicht, wie dieses, von Eisenoxydulsalzen aufgelöst. Mit Wasserstoffgas gemengt und angezündet, verbrennt es mit einem starken Knall. Vermischt man reines Stickoxydulgas mit selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, so verändert es sich nicht; öffnet man aber die Flasche, worin die Mischung geschehen ist, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit einem Knall. Die Ursache davon ist, dass das Phosphorwasserstoffgas sich in diesem Gase nicht von selbst entzünden kann; wird aber das Gefäss geöffnet und das Gemisch von der Luft berührt, so entzündet es sich in der Oeffnung und verbrennt dann in der Flasche auf Kosten des Stickoxyduls augenblicklich. Der Versuch ist schön und leicht ausführbar, ohne Gefahr des Zerspringens des Glases, besonders wenn

er in einer Flasche geschieht, die nur 2 bis 3 Cubikzoll Inhalt hat.

Ein angezündeter Span, welchen man in dieses Gas bringt, brennt darin mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgas, und ein glimmender Span entzündet sich mit Heftigkeit. Angezündeter Schwefel, der mit einer schwachen Flamme brennt, verlischt darin gänzlich; brennt er aber mit starker Flamme oder sitzt er auf einem Hölzchen, welches sich sogleich mit entzündet, so fährt er fort zu brennen, aber nicht mit einer hellblauen Flamme, wie im Sauerstoffgas, sondern mit einer gelblichrothen, an den Kanten rosenroth gefärbten Flamme. Phosphor, den man angezündet hineinbringt, brennt mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgas, kann aber nicht darin entzündet werden, selbst wenn er von glühenden Körpern berührt wird. Ist aber das Gas von atmosphärischer Luft verunreinigt, so entzündet er sich sehr leicht. Kohle und Eisen können in diesem Gase mit denselben Erscheinungen, wie im Sauerstoffgase, verbrannt werden. Im Allgemeinen erfordern jedoch die Körper, die in diesem Gase verbrennen sollen, einen höheren Wärmegrad, als zur Entzündung im Sauerstoffgase.

Thiere und Menschen, welche dieses Gas einathmen, empfinden dabei einen eigenen angenehmen, süsslichen Geschmack, der die ganze Lunge auszufüllen scheint, und verfallen, wenn das Gas frei von atmosphärischer Luft ist, auch die Lunge vor dem Einathmen desselben gut von Luft entleert wird, in eine Art von behaglichem Rausch, der eine oder ein paar Minuten dauert, und ohne nachtheilige Folgen verschwindet. Das Einathmen geschieht aus einem Beutel von Goldschlägerhäutchen, der mit einem hinlänglich weiten, passenden Mundstücke versehen ist, auf die Weise, dass man aus dem Beutel ein- und in ihn ausathmet, auch die Nasenlöcher gut zuhält. Das Volumen des Gases nimmt dabei schnell ab, und von 3 bis 4 Quart bleibt nach einer Minute Ein- und Ausathmen wenig mehr als einige Cubikzoll zurück. Der Rausch kann durch lang fortgesetztes Einathmen bis zum Verlust der Besinnung gehen. Man hat übrigens nicht gefunden, dass das Gas einen schädlichen Einfluss auf die Gesundheit hätte, und die Nachtheile, die

Mancher davon empfunden hat, rühren von beigemengtem Chlor her, wenn bei der Entwickelung unreines Salz gebraucht worden ist, oder von Stickoxydgas, wenn die Hitze bei der Bereitung zu stark war, oder das Salz salpetersaures Silberoxyd oder Kupferoxyd enthielt. Auf jeden Fall muss man, ehe man die Einathmungsversuche anstellt, kleine Mengen des Gases in die Lungen einziehen, um zu sehen, ob es frei von Chlor oder Stickoxydgas ist, welche sich sogleich durch ein unangenehmes herbes oder selbst erstickendes Gefühl in der Luftröhre zu erkennen geben; überhaupt muss man wohl beachten, zum Einathmen nie ein Gas zu nehmen, welches nicht von Anfang an rein ist, denn es gelingt nie mit Sicherheit, es durch Waschen so rein zu erhalten, dass es ohne Unbequemlichkeit eingeathmet werden könnte. Wegen dieser berauschenden Eigenschaften hat man das Gas auch Lustgas genannt. Es wird vom Blute aufgelöst, welches davon eine purpurrothe Farbe annimmt, und ein ganz kleiner Theil desselben wird beim Einathmen zersetzt. Ein in diesem Gas eingesperrtes Thier stirbt an den fortwährenden Wirkungen des Berauschens.

Mit den feuerfesten Alkalien kann das Stickoxydul, nach Davy's Versuchen, verbunden werden, und damit eigene Salze geben, die einen eigenen, scharfen, ätzenden, alkalischen Geschmack besitzen. Diese Verbindungen können nur dargestellt werden, wenn ein Gemenge von ätzendem und schwefligsaurem Alkali in Stickoxydgas gebracht wird; dieses giebt nämlich seinen Sauerstoff an die schweflige Säure ab, und das Stickoxydul verbindet sich in dem Augenblicke, wo es gebildet wird, mit dem freien Alkali. Die Vereinigung kann indessen nicht unmittelbar geschehen, und das Kali löst von diesem Gase nicht mehr, als das reine Wasser, auf. Diese Verbindungen krystallisiren und werden durch die schwächsten Säuren zerlegt, mitunter selbst von der Kohlensäure der Luft, wobei das Stickoxydul ausgetrieben wird. Sie detoniren schwach mit brennbaren Körpern und sind übrigens wenig bekannt. Wenn man salpetersaure Baryterde zum Rothglühen erhitzt, so bildet sich eine Verbindung von Baryterde mit Stickoxydul, die man anfangs für Bariumsuperoxyd hielt. In stärkerem Feuer wird sie zersetzt. Leitet

man, indem sie in einer Porzellanröhre glüht, Sauerstoffgas darüber, so wird dieses aufgesogen, die Baryterde in Superoxyd verwandelt und das Stickoxydulgas ausgetrieben.

Das Stickoxydul besteht aus 63,9 Th. Stickstoff und 36,1 Th. Sauerstoff, oder 100 des ersteren und 56,494 des letzteren; diess macht 2 Volumen Stickgas und 1 Vol. Sauerstoffgas aus, die sich bei ihrer Vereinigung von 3 Volumen zu 2 Vol. verdichtet haben, so dass also dieses Gas die Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas, aber ein dem seinigen gleiches Volumen Stickgas enthält. Sein Atom wird durch $\dot{N}$ ausgedrückt. Seine Sättigungscapacität ist gleich seinem Sauerstoffgehalt.

Die Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs ist von Gay-Lussac erforscht worden, und diente ihm, das von ihm entdeckte schöne Gesetz des relativen Raum-Verhältnisses der einfachen gasförmigen Körper in zusammengesetzten Gasen nachzuweisen. Er bestimmte ihre Zusammensetzung auf die Weise, dass er in genau abgemessenen Volumen jener Gase Kalium erhitzte, ein Metall, welches das Vermögen besitzt, bei höherer Temperatur den meisten oxydirten Körpern den Sauerstoff zu entziehen, und welches sich bei diesen Versuchen zu Kali oxydirte und Stickgas zurückliess, dessen Volumen beim Stickoxydul gleich gross war mit dem Volumen des analysirten Gases, beim Stickoxydgas aber nur das halbe Volumen ausmachte. Da das specifische Gewicht sowohl des Stickgases als das der analysirten Gase bekannt war, so war es leicht, die Zusammensetzung der letzteren, oder die vom Kalium aufgenommène Sauerstoffmenge zu berechnen. — Die sicherste Art, die Zusammensetzung der beiden Säuren zu finden, besteht in der Zersetzung ihrer Ammoniaksalze durch Hitze. Das salpetersaure Ammoniak verwandelt sich dadurch in Stickoxydulgas und Wasser, und das salpetrigsaure Ammoniak in Stickgas und Wasser, was mit keiner anderen Zusammensetzung, als der oben angegebenen, vereinbar ist. Das Stickgas kann sich also mit $\frac{1}{2}$, $1, 1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoffgas vereinigen, oder, wenn wir die Volumen verdoppeln, mit 1, 2, 3 und 5 Vol. Sauerstoffgas. Die hier fehlende Oxydationsstufe, nämlich von 2 Volumen mit 4, besteht in der Verbindung der Salpetersäure mit salpetriger Säure.

III. Säuren und Oxyd des Phosphors.

1. Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure kommt nur sparsam in der Natur vor, und stets gebunden an Basen. Am reichlichsten findet sie sich in den Knochen der Thiere als phosphorsaure Kalkerde.

Diese Säure bietet die sehr merkwürdige Erscheinung dar, unter verschiedenen Umständen so veränderte Eigenschaften annehmen zu können, dass sie nicht mehr als dieselbe Säure betrachtet werden kann, wiewohl sie in ihrer Zusammensetzung nicht im Geringsten verändert ist. Es ist diess ein Verhalten, was wir im Th. I. pag. 6. mit dem Ausdrucke isomerisch bezeichnet haben. Das relative und absolute Gewicht der Bestandtheile der Säure bleibt durchaus dasselbe, allein vermuthlich sind darin die Sauerstoff- und Phosphor-Atome anders unter einander gruppirt. Der eine dieser Zustände wird hervorgebracht, wenn sich beim Verbrennen Phosphor unmittelbar mit Sauerstoff vereinigt; der andere aber entsteht, wenn man die so erhaltene Säure mit Wasser behandelt, wovon sie aufgelöst, und in dieser Auflösung bei der Lufttemperatur allmählig, bei Siedhitze aber sehr schnell in die andere isomerische Modification umgewandelt wird. Die Gegenwart von anderen Säuren im Wasser, wie Schwefelsäure oder Salpetersäure, scheint diesen Uebergang nicht zu befördern. Nach dem Abdampfen der Auflösung und Glühen der festen Säure findet man sie in ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt.

Wenn es mehrere isomerische Verbindungen von einer Zusammensetzungsformel giebt, so wird es nothwendig, dieselben durch besondere Benennungen ausdrücken zu können. Der Geist der Nomenclatur verlangt andere als Trivial-Namen, die ich indessen immer beibehalten werde, so oft sie schon das Bürgerrecht erlangt haben. Von den Phosphorsäuren ist zwar schon die eine Modification Pyrophosphorsäure genannt worden, aus dem Grunde, weil sie durch Einwirkung des Feuers gebildet wird; da aber dieser Zusatz *pyro* nur in diesem Falle, und nicht auch bei anderen isomerischen Körpern anwendbar wäre, so möchte es wohl besser sein, diese Be-

nennungsweise wieder aufzugeben. An einem andern Orte habe ich vorgeschlagen, die eine Modification durch Hinzufügung des Wortes *para* zu bezeichnen; allein auch diese Bezeichnungsweise, wiewohl sie einer allgemeineren Anwendung fähig ist, wird doch unzureichend, sobald man mehr als zwei isomerische Modificationen entdecken wird. — Es ist gegenwärtig sehr schwierig, in dieser Hinsicht ein gutes und passendes Benennungsprinzip aufzufinden; ich möchte darum eine einstweilige Aushülfe vorschlagen, die darin besteht, dass der chemische Name der Zusammensetzungsformel entspricht, die isomerischen Modificationen aber, ungefähr wie die Noten in der Musik, in der Benennung, durch Buchstaben [a], [b], [c] etc. unterschieden werden. Dem gemäss werden wir also hier die eine Phosphorsäure [a]Phosphorsäure, und die andere [b]Phosphorsäure nennen, und sagen [a]phosphorsaure und [b]phosphorsaure Salze. Diese Unterscheidungsweise hat allerdings das gegen sich, dass sie nur in einer Art von Zeichen besteht, und nicht eine Nomenclatur ist; allein da sich das Zeichen aussprechen lässt, so kann es so lange die Nomenclatur ersetzen, bis eine bessere gefunden ist.

1. [a]*Phosphorsäure.* Wenn Phosphor, in trockenem Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft angezündet, mit einer hellen Flamme verbrennt, so entsteht ein dicker Rauch, der in verschlossenen Gefässen aufgesammelt werden kann. Er setzt sich in Gestalt eines weissen lockern Schnees an, der, wenn er in's Wasser kommt, sich erhitzt, und dabei ein Zischen verursacht, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Diese Flocken sind wasserfreie [a]Phosphorsäure. Zur Aufsammlung aller durch Verbrennen erzeugten Phosphorsäure wird aber ein weitläufiger Apparat erfordert, wodurch die Arbeit erschwert wird. Indess wenn man einen kleinen Verlust nicht in Betracht zieht, und nicht auf absolute Abwesenheit des Wassers sieht, so kann man sie ganz einfach so erhalten, dass man trockene, einige Gran schwere Stücke von Phosphor in eine kleine, auf einer porzellanenen Schüssel stehende Porzellantasse legt, den Phosphor entzündet, und hierauf eine Glocke von 2- bis 300 Cubikzoll Inhalt darüber stülpt. Nach beendigter Verbrennung findet man die Schüssel mit einer lockern, wolligen Masse von wasserfreier Phosphorsäure bedeckt, deren Menge man nach Belieben

durch neue Verbrennungen von Phosphor vermehren kann, nachdem man die Glocke aufgehoben und die verdorbene Luft darin sich umwechseln gelassen hat. Wird die erhaltene wasserfreie Phosphorsäure mit Wasser übergossen, so bindet sie Wasser unter Wärme-Entwickelung und verwandelt sich in wasserhaltige [a]Phosphorsäure, ohne sich aber sogleich im Wasser aufzulösen, sondern schwimmt darin in Form durchsichtiger Flocken, deren Menge nach und nach abnimmt, und welche in weniger als einer Stunde vollkommen aufgelöst sind. In geschmolzenem Zustand, in Gestalt eines klaren Glases, erhält man die wasserfreie [a]Phosphorsäure, nach H. Rose, wenn man sehr concentrirte wasserhaltige phosphorige Säure in einer Retorte gelinde erhitzt. Das Wasser wird zersetzt, es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas und die gebildete Phosphorsäure bleibt zurück. Die Hitze darf hierbei nicht so verstärkt werden, dass das Glas durch die Säure angegriffen wird.

Die [a]Phosphorsäure verträgt eine hohe Temperatur, ohne sich zu verflüchtigen, verdampft aber doch allmählig in offnen Gefässen oder in solchen Fällen, wo ihre Dämpfe von einer anderen Gasart weggeführt werden. Verbrennt man z. B. Phosphor in atm. Luft in einem verschlossenen Gefässe, und erhitzt nachher die Stelle des Glases, worauf sich die gebildete Säure abgesetzt hat, so lässt sich die Säure davon verflüchtigen, so dass sie das Glas rein lässt.

Wasserhaltige [a]Phosphorsäure, in Wasser aufgelöst, hat sich nicht sogleich in [b]Phosphorsäure verwandelt; und wird sie gleich nach ihrer Auflösung mit einer Basis gesättigt, so erhält man noch ein [a]phosphorsaures Salz. Allein je länger man wartet, um so mehr [b]phosphorsaures, und um so weniger [a]phosphorsaures Salz erhält man, und nach einigen Tagen erhält man keine Spur mehr von letzterem. Wie man diese Säuren von einander unterscheidet, folgt weiter unten. Eine mit einer Basis gesättigte [a]Phosphorsäure wird vom Wasser nicht mehr verändert.

2. [b]*Phosphorsäure.* Man erhält dieselbe auf mehrfache Weise: entweder dadurch, dass Phosphor auf nassem Wege durch Chlor oder Salpetersäure oxydirt wird, oder auf die Weise, dass man sich [b]phosphorsaure Salze von Kalkerde,

Baryterde oder Bleioxyd verschafft, und diese durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Am besten und leichtesten erhält man diese Säure, wenn man 1 Theil Phosphor bei gelinder Wärme mit 12 Theilen verdünnter reiner Salpetersäure (die z. B. aus 4 Theilen rauchender Säure und 8 Theilen Wasser besteht) kocht. Es wird dabei der Phosphor auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und Stickoxydgas in Menge entwickelt. Am besten macht man diese Arbeit in einer Retorte mit tubulirter Vorlage, um die Salpetersäure aufzufangen, die zugleich mit dem Gase übergeht. Ist der Phosphor verschwunden, so wird die Destillation noch so lange fortgesetzt, als noch Salpetersäure übergeht. Die Phosphorsäure bleibt dann in der Retorte zurück und bildet eine syrupartige, ungefärbte Flüssigkeit. Sie enthält noch viel Wasser, und ein wenig Salpetersäure, wovon sie durch Erhitzen im Platintiegel befreit werden kann. Die erhitzte Säure schmilzt und fliesst wie Oel, erstarrt aber beim Erkalten zu einem durchsichtigen Körper, welcher nun wasserhaltige [b]Phosphorsäure ist. Die [b]Phosphorsäure hält das Wasser mit grosser Verwandtschaft zurück. Nachdem sie bis zum anfangenden Glühen abgedampft worden ist, wobei sie beständig, so oft man den Deckel vom Tiegel abnimmt, raucht, indem sich ein Theil verflüchtigt, so enthält sie noch so viel Wasser, dass sie nach dem Erkalten weich und zähe, wie Terpenthin, bleibt. Bei fortgesetztem Glühen wird sie nach und nach weniger wasserhaltig, so dass sie endlich, nach dem Erkalten, eine glasähnliche Masse bildet. Bei diesem starken Erhitzen, wie es zur Austreibung der letzten Antheile Salpetersäure erforderlich ist, wird sich ohne Zweifel ein kleiner Theil der Säure in [a]Phosphorsäure verwandeln, der jedoch nach dem Wiederauflösen der Masse in warmen Wasser in [b]Phosphorsäure übergeht.

Die [b]Phosphorsäure kann man ferner aus den Knochen bereiten. Die Knochenerde besteht nämlich zu $\frac{4}{5}$ aus phosphorsaurem Kalk, und aus diesem lässt sich die Phosphorsäure auf folgende Weise ausscheiden. Die Knochen werden weiss gebrannt und in Salpetersäure aufgelöst, so lange sich noch etwas auflösen kann; hierauf wird die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt, und mit einer Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd vermischt, bis das

Gemenge einen süssen Geschmack annimmt. Geschieht die Füllung mit essigsaurem Blei, so enthält der Niederschlag bisweilen zugleich einen kleinen Antheil von phosphorsaurem Kalk, der sich jedoch sehr leicht zerlegen lässt, wenn man dem Gemenge einen geringen Ueberschuss von essigsaurem Blei zusetzt und dasselbe nachher einige Stunden digerirt. Die Phosphorsäure verbindet sich hier mit dem Bleioxyd zu einem im Wasser unlöslichen Salze, welches sich niederschlägt, während der Kalk mit der Salpetersäure verbunden bleibt. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum gebracht, mit kochendheissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht, um ihn von etwa anhängenden brennbaren Stoffen zu befreien. Das phosphorsaure Bleioxyd wird sodann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich das Bleioxyd mit der letztern zu unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd verbindet und die Phosphorsäure frei wird, die sich in dem Wasser auflöst, womit die Schwefelsäure verdünnt war. 100 Theile geglühtes phosphorsaures Bleioxyd erfordern 33,25 Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die mit 12 bis 16 Theilen Wasser verdünnt werden. Die erhaltene Säure wird filtrirt und bis zur Syrupsdicke abgedunstet, worauf sie durch Glühen im Platintiegel vom Wasser und der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure befreit werden kann. Findet man die Säure bleihaltig, so kann man vor der Abdunstung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgehen lassen, oder sie, nach der Abdunstung bis zur Syrupsdicke, in Alkohol auflösen, wodurch das aufgelöste Bleisalz gefällt wird.

Eine andere Art, diese Säure zu medicinischem Gebrauch zu bereiten, ist die Digestion 1 Theils gebrannter Knochen mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt ist. Man erhält dadurch schwefelsauren Kalk, der zum grössten Theile ungelöst bleibt, und eine Auflösung von saurem phosphorsauren Kalk, die durch das Filtrum von dem Unaufgelösten abgeschieden wird. Die Lösung wird mit ätzendem Ammoniak vermischt, welches basischen phosphorsauren Kalk niederschlägt, und in Verbindung mit der überschüssigen Säure als [b]phosphorsaures Ammoniak in der Lösung zurückbleibt. Diese wird daher abgedampft und durch Filtriren von dem Gypse gereiniget, der

sich allmählig noch niederschlägt, darauf das Salz eingetrocknet und in einem Platintiegel vorsichtig in glühenden Fluss gebracht, wobei das Ammoniak unter Aufschäumen der Masse ausgetrieben wird, die Säure aber zurückbleibt.

Den sauren phosphorsauren Kalk kann man auch zerlegen, wenn man ihn bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abdampft, und dann mit Schwefelsäure, welche mit Alkohol verdünnt worden ist, so lange vermischt, bis die Flüssigkeit, nachdem sie eine Weile digerirt worden, Schwefelsäure im Ueberschusse enthält, worauf sie filtrirt und ausgedrückt wird. Der Alkohol wird nachher in einer Retorte mit Vorlage abdestillirt, und die liquide Säure in Platingefässen abgedampft, bis die überflüssige Schwefelsäure ausgetrieben ist.

Auch aus Urin, da er [b]phosphorsaure Salze enthält, kann man die [b]Phosphorsäure bereiten, wenn man ihn mit basischem essigsauren Bleioxyd (Bleiessig) mengt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag besteht aus schwefelsaurem und phosphorsaurem Blei nebst Chlorblei, und wird gewaschen, gebrannt und durch Schwefelsäure zerlegt.

Die [b]Phosphorsäure kann in Krystallen angeschossen erhalten werden, wenn man die nach dem Erhitzen festgewordene Säure einige Zeit lang in einem bedeckten, aber nicht verschlossenen Gefässe stehen lässt. Indem sie allmählig zerfliesst, bilden sich darin Krystalle, die ebenfalls bald wieder zerfliessen, wenn das Gefäss nicht zu rechter Zeit verschlossen wird. Nach Versuchen von Brandes enthalten sie 3 Atome Wasser. — Diese Säure besitzt einen rein sauren, nicht ätzenden Geschmack. Die Eigenschaften, wodurch sich die [a] und [b]Phosphorsäure von einander unterscheiden, sind folgende: 1) Mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt die [a]Säure einen weissen, und die [b]Säure einen gelben Niederschlag. Ein geübtes Auge kann aus dem Farbenton leicht beurtheilen, ob eine bemerkenswerthe Menge [a]Phosphorsäure eingemischt ist, indem alsdann die Farbe des Niederschlags heller wird. Der Niederschlag von der [a]Phosphorsäure ist ein neutrales Salz; der von der [b]Phosphorsäure aber ist ein basisches, selbst wenn die Auflösung, worin er sich bildet, einen Ueberschuss von Säure enthält. — 2) Ihre Salze mit Natron haben verschiedene Krystall-

formen und verschiedenen Wassergehalt. [a]Phosphorsaures Natron verliert in der Luft sein Krystallwasser nicht, [b]phosphorsaures Natron aber verwittert und zerfällt sehr schnell zu einem Mehl. — 3) [a]Phosphorsäure fällt eine Auflösung von Eiweiss, selbst bei einem sehr geringen Eiweissgehalt, während dagegen die [b]Phosphorsäure die Eiweiss-Lösung nicht allein nicht fällt, sondern sogar das Vermögen hat, das durch Kochen geronnene Eiweiss wieder aufzulösen. — Diess sind die am meisten angewandten Unterscheidungszeichen. Die übrigen bestehen in den Verschiedenheiten der Salze, von denen aber nur erst ein sehr geringer Theil untersucht ist. Clarke war der erste, welcher den Unterschied in den Eigenschaften zwischen dem geglühten und dem aus aufgelöster Phosphorsäure und Natron bereiteten Natronsalz beobachtete.

Wird [b]Phosphorsäure abgedampft und zuletzt in einem offnen Platintiegel bis zum Glühen erhitzt, so fängt sie als sichtbarer Rauch an abzudunsten. Durch Auflegung des Deckels wird diess verhindert, und die Hitze kann alsdann bis zum Weissglühen gesteigert werden, ohne dass die Säure in's Kochen geräth. Dabei verliert sie Wasser, und zwar um so mehr, je länger die Hitze anhält. Nachdem sie nur eine kurze Zeit lang bis zum anfangenden Glühen erhitzt worden, ist sie nach dem Erkalten noch weich, so dass sich ein Glasstab in sie einsenken lässt; alsdann enthält sie ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Wasser. Nachdem sie einige Zeit lang weiss geglüht worden ist, enthält sie nur $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser, und bildet nach dem Erkalten eine farblose, klare, glasartige Substanz. Es ist nicht untersucht, bis zu welchem Grade sich durch Glühen der Wassergehalt vermindern lässt, auch sind bis jetzt keine Methoden bekannt, wodurch sich bestimmte Verbindungen mit Wasser hervorbringen lassen, welche diese Säure, gleich den übrigen, aller Wahrscheinlichkeit nach bildet. Eben so wenig ist untersucht, bei welcher Temperatur der Uebergang von [b]Phosphorsäure in [a]Säure stattfindet, und in welcher Beziehung dieser Uebergang zu dem durch Erhitzen bewirkten Wasserverlust steht. Bei der Umwandlung von [b]phosphorsauren Salzen in [a]phosphorsaure durch Erhitzen, hat man bei mehreren derselben eine Feuererscheinung, ähnlich einer stattfindenden

denden Verbrennung, wahrgenommen, ohne dass man nachher aber weder eine Gewichtszunahme noch eine Gewichtsabnahme finden konnte, so dass also diese Temperatur-Erhöhung wahrscheinlich in der innigeren Vereinigung begründet ist, in welcher die Bestandtheile in der [a]Phosphorsäure mit einander verbunden sind. Diese Feuererscheinung kann man besonders glänzend bei der sauren phosphorsauren Talkerde beobachten, nachdem man zuvor aus derselben alle flüchtigen Stoffe durch eine richtig getroffene Hitze ausgetrieben hat.

Enthält [b]Phosphorsäure, die man durch Verdunsten ihrer Auflösung in fester Gestalt erhalten will, fremde, feuerbeständige Substanzen, so üben diese nach dem Schmelzen einen bedeutenden Einfluss auf ihre Löslichkeit aus. Hierbei geschieht es zuweilen, dass, wenn man auf die erstarrte glasartige Säure Wasser giesst, auf ihrer Oberfläche ein so heftiges Zerspringen eintritt, dass kleine Theilchen der geschmolzenen Säure, indem sie sich von der Oberfläche losreissen, hoch in die Flüssigkeit hinauf, oder, wenn diese nur in dünner Schicht vorhanden ist, selbst bis über ihre Oberfläche und den Rand des Gefässes hinaus geschleudert werden. Zuweilen scheint die Säure ganz unlöslich zu sein, und ihre scharfen Kanten und Ecken sieht man nicht sich abrunden; allein nach einiger Zeit fängt sie dennoch an, sich aufzulösen, und zuletzt findet man sie vollständig aufgelöst. Hatte indessen die Säure beim Schmelzen Gelegenheit, sich mit einer gewissen grösseren Menge Kalkerde, Thonerde oder Kieselerde zu verbinden, so ist sie alsdann nach dem Erkalten nicht mehr im Wasser löslich. Darum darf diese Säure eben so wenig in Thon- oder Porzellan-Tiegeln, als in Glasgefässen geschmolzen werden. In Silbertiegeln wird sie fast immer silberhaltig, so dass also nur Platintiegel sich zu dieser Schmelzung eignen. Allein auch diese können dabei zu ihrem Nachtheil manchen Zufälligkeiten ausgesetzt sein. Enthält nämlich die Säure brennbare Materien, z. B. hineingefallene Kohle, Papier, Extractivstoff von vorhergehenden Operationen u. dgl., so reduciren diese zwar für sich nicht die Phosphorsäure, allein in den Punkten, wo sie mit dem Platin in Berührung ist, entsteht, in Folge der Verwandtschaft des Metalls zum Phosphor, eine Zersetzung, es bildet sich Phosphorplatin, und breitet sich diess durch das Platin hin-

durch aus, so bekommt der Tiegel beim Erkalten Risse. Hat man so etwas zu befürchten, so vermischt man die Phosphorsäure mit etwas concentrirter Schwefelsäure, die eher als die Phosphorsäure zersetzt wird, und deren Ueberschuss dann leicht verjagt werden kann.

Die Phosphorsäuren gehören zu den stärksten Säuren, die man kennt. Auf nassem Wege, also in aufgelöster Gestalt, stehen sie der Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure nach; allein bei hoher Temperatur treiben sie diese Säuren aus ihren Verbindungen aus. Denn da sie feuerbeständig sind, können sie beständig durch ihre Masse fortwirken, während die von ihnen ausgetriebenen Antheile der anderen Säuren sich auch sogleich verflüchtigen. Die Phosphorsäuren sind nicht allein in Wasser, sondern auch in Alkohol löslich. Von Kohle und Metallen werden sie bei höherer Temperatur zersetzt.

Die Phosphorsäuren bestehen aus 43,96 Th. Phosphor und 56,04 Th. Sauerstoff, oder 100 Phosphor und 127,479 Sauerstoff, was, gleich wie bei der Salpetersäure und Unterschwefelsäure, 2 Atome Phosphor auf 5 Atome Sauerstoff für ein Atom Phosphorsäure ausmacht, dessen Gewicht 892,285, und dessen Zeichen $\ddot{\text{P}}$ ist. Beide Phosphorsäuren enthalten eine gleiche Anzahl einfacher Atome und haben dasselbe Atomgewicht. Ihre Sättigungscapacität ist 22,42. Sie weichen darin von anderen Säuren ab, dass sie mit den Alkalien keine neutralen krystallisirbaren Salze geben, und dass die krystallisirenden Salze von diesen Basen stets einen Ueberschuss entweder von Base oder von Säure enthalten. In dem ersteren Falle enthält die Säure 5mal, und in dem letzteren $2\frac{1}{2}$mal den Sauerstoff des Alkali's, welches letztere Verhältniss am gewöhnlichsten ist.

Die Phosphorsäure wird in der Medicin als inneres Heilmittel angewendet.

2. Phosphorige Säure.

Wenn man den Phosphor, bei einer nicht über + 20° steigenden Wärme, der freien Luft aussetzt, so leuchtet er mit einem blassen und schwachen Scheine und giebt einen weissen, knoblauchartig riechenden Rauch von sich, welcher Wasser aus der Luft anzieht, sich damit verdichtet und eine

schwache flüssige Säure bildet, welche **phosphorige Säure** genannt wird.

Diese Säure wird in wasserfreiem Zustande erhalten, wenn Phosphor bei einem unvollkommenen Zutritt von Sauerstoff in der Luft verbrennt. Diess geschieht ganz einfach auf folgende Weise: Man nimmt eine Glasröhre von ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmesser und 10 Zoll Länge, schmilzt das eine Ende derselben so zu, dass nur noch eine Oeffnung von der Grösse einer starken Stecknadel bleibt, und biegt hierauf in einem Abstande von 1 bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge von diesem Ende die Röhre in einen stumpfen Winkel. Man wirft hierauf ein Stückchen Phosphor hinein, so dass er nahe an die kleine Oeffnung zu liegen kommt, worauf man ihn erhitzt, bis er sich entzündet. Er brennt nun mit einer grünlichen, schwach leuchtenden Flamme, und die gebildete phosphorige Säure, als Rauch durch den schwachen Luftstrom weggeführt, condensirt sich, in dem aufwärtsstehenden Theile der Glasröhre, in Gestalt eines weissen, nicht im Mindesten krystallinischen Mehles. Der Phosphor muss von Zeit zu Zeit wieder von unten her erwärmt werden, jedoch mit der Vorsicht, dass nichts davon unverändert sublimire, was leicht geschieht. Die phosphorige Säure ist in diesem Zustande flüchtig, und kann von einer Stelle der Röhre zur andern sublimirt werden. An die Luft gebracht, entzündet sie sich von selbst, durch die Hitze, welche in Folge der Condensation von Wasser entsteht, und verbrennt zu Phosphorsäure. In Wasser ist sie leicht auflöslich, und wenn sie Phosphorsäure enthielt, so bleibt diese als durchsichtige Flocken einige Zeit noch unaufgelöst.

Wasserhaltige phosphorige Säure wird erhalten durch Zersetzung des flüssigen Phosphorsuperchlorürs mit Wasser. Giesst man auf diese Verbindung ein wenig Wasser, so entwickelt sich, unter Erhitzung des Gemisches, Chlorwasserstoffsäuregas und es bildet sich wasserhaltige phosphorige Säure. Am besten verfährt man zur Darstellung dieser Säure, nach **Droquet**, auf die Weise, dass man in einem cylindrischen Gefässe Phosphor unter warmen Wasser schmelzen lässt und alsdann, vermittelst einer in denselben eintauchenden Röhre, Chlorgas hindurch leitet. Unter Lichtentwickelung und starker Erhitzung vereinigt sich dieses mit dem

Phosphor und wird augenblicklich absorbirt. Wenn so viel Phosphor verschwunden ist, dass Chlorgas mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Berührung kommen könnte, muss die Operation unterbrochen werden, weil sich sonst Phosphorsäure bilden würde. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass Phosphorsuperchlorür gebildet, und dieses sogleich vom Wasser aufgelöst und zersetzt wird. Wenn die Flüssigkeit wieder so weit erkaltet ist, dass der Phosphor wieder erstarrt ist, giesst man sie ab, und entfernt die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch Destillation in einer gläsernen Retorte, worauf die phosphorige Säure als eine dicke Flüssigkeit zurückbleibt, die nach weiterer langsamer Abdampfung parallelepipedische durchsichtige Krystalle giebt, die wasserhaltige phosphorige Säure mit Krystallwasser sind. Am besten ist es, zu diesem Endzweck das Abdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe zu beendigen, unter welchen man, zur Absorption des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure, Stücke von Kalihydrat gelegt hat. Bei Abdampfung in freier Luft oxydirt sich immer ein Theil der phosphorigen Säure zu ᵇPhosphorsäure. — Wird die krystallisirte Säure erhitzt, so schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, und fängt darauf an, sich so zu zerlegen, dass die phosphorige Säure in Phosphor und ᵇPhosphorsäure verwandelt wird, der Phosphor aber, im Augenblicke seiner Ausscheidung, einen Theil Wasser zerlegt, und theils mit dessen Sauerstoff ᵇPhosphorsäure, theils mit dem Wasserstoff Phosphorwasserstoffgas bildet, welches letztere in Blasen durch die Flüssigkeit emporsteigt und bei Berührung der Luft sich entzündet Am Ende kann aber auch die ganze Masse Feuer fangen und brennen. In freier Luft wird die Säure sehr langsam oxydirt und in ᵇPhosphorsäure verwandelt; diese Oxydation geht aber desto schneller von statten, je mehr die Säure verdünnt ist. Sie muss daher so stark concentrirt, wie möglich, und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, sonst bleibt zuletzt nur ᵇPhosphorsäure zurück.

Wird die phosphorige Säure mit Metalloxyden oder Metallsalzen vermischt, welche ihren Sauerstoff leicht fahren lassen, wie z. B. von Quecksilber, so verwandelt sie sich auf Kosten des Oxyds oder Salzes in Phosphorsäure, und die Metalle werden reducirt. Mit Hülfe der Wärme geschieht

diese Veränderung oft augenblicklich. Versucht man, leicht oxydirbare Metalle, z. B. Eisen oder Zink, in phosphoriger Säure aufzulösen, so wird Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und die Lösung enthält ein phosphorsaures Metallsalz.

Die phosphorige Säure besteht aus 56,67 Th. Phosphor und 43,33 Th. Sauerstoff, oder aus 100 Phosphor auf 76,460 Sauerstoff. Diess macht 2 Atome Phosphor und 3 Atome Sauerstoff, also eine der salpetrigen Säure ganz analoge Zusammensetzung. Ihr Atom, $= \ddot{P}$, wiegt 692,285. Ihre Sättigungscapacität ist 28,889 oder die Basis, durch welche sie neutralisirt wird, enthält $\frac{2}{3}$ vom Sauerstoff der Säure. Sie gehört zu den schwächeren Säuren.

Humphry Davy lehrte uns zuerst die wasserfreie phosphorige Säure, so wie die Bereitung der krystallisirten wasserhaltigen, kennen. Vor ihm bereitete man die phosphorige Säure auf die Weise, dass man Phosphorstangen in einen gläsernen Trichter stellte, mit der Vorsicht, dass sie nicht einander berührten, wodurch sie leicht in Entzündung geräthen; der Trichter wurde dann in die Oeffnung einer Flasche gesteckt, welche man in einen Keller oder an einen andern feuchten Ort stellte, und vor Staub durch Bedeckung schützte. Der Phosphor oxydirte sich nun langsam auf Kosten der Luft zu phosphoriger Säure, welche die Feuchtigkeit der Luft condensirte, womit sie eine saure Flüssigkeit bildet, welche in die Flasche hinunter tropft. Anfangs ist diese Flüssigkeit bloss phosphorige Säure; aber indem sie beständig in Berührung mit der Luft bleibt, verwandelt sich ein Theil davon in [b]Phosphorsäure, so dass man ein Gemenge von beiden Säuren erhält. Nach Versuchen von Thénard so wie auch von Dulong, scheint die Oxydation bei einem gewissen Grade still zu stehen, ehe noch der Phosphor vollständig in Phosphorsäure verwandelt ist. Nach Thénard absorbiren auf diese Weise 100 Th. Phosphor 110,39 Th. Sauerstoff, nach Dulong 109 Th. Die so erhaltene saure Flüssigkeit hat man Unterphosphorsäure oder phosphatige Säure genannt. Sie ist aber keine eigenthümliche Säure, sondern eine Verbindung von [b]Phosphorsäure mit phosphoriger Säure, die nicht einmal, wie die entsprechende Verbindung der beiden Säuren des Stickstoffs, in einem solchen Verhältniss besteht, dass man sie als aus 2 Atomen Phosphor

und 4 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt betrachten könnte; denn in diesem Falle müsste der Phosphor höchstens 102 Th. Sauerstoff aufgenommen haben. Thénard's Resultat stimmt genau mit einem solchen Verhältniss überein, dass die Phosphorsäure darin 2mal so viel Phosphor enthält, als die phosphorige Säure, was dem Gewicht nach $\frac{3}{4}$ von ersterer und $\frac{1}{4}$ von letzterer beträgt. — Salzbasen, mit dieser Flüssigkeit gesättigt, geben ein Gemenge von [b]phosphorsaurem und phosphorigsaurem Salz.

3. Unterphosphorige Säure.

Dulong hat entdeckt, dass der Phosphor noch eine dritte Säure bilden kann, die noch weniger Sauerstoff als die phosphorige Säure enthält, und die von ihm *Acide hypophosphoreux*, im Deutschen unterphosphorige Säure, genannt worden ist. Vor dieser Entdeckung kannte man nicht mehr als zwei Säuren von einem Radikal, welche dem Namen nach leicht von einander unterschieden wurden, wie z. B. Phosphorsäure und phosphorige Säure. Die Nomenclatur hatte keine dritte Säurestufe vorausgesetzt, und statt den Namen der neuen Säure, dem Grundsatz der Nomenclatur gemäss, mit einer andern Endigung des Radikal-Wortes zu bilden, bildete Dulong den Namen mit dem griechischen Pronomen *hypo* (*sub*), und diese Nomenclatur ist nachher von Gay-Lussac in der Wissenschaft befestigt worden, durch Anwendung derselben auf die beiden später entdeckten Säuren des Schwefels.

Man erhält die unterphosphorige Säure, wenn man Phosphorbarium mit Wasser in einer Retorte kocht, wobei ein Theil des Phosphors auf Kosten des Wassers oxydirt und in diese Säure verwandelt wird, während ein anderer Theil desselben mit dem Wasserstoff des Wassers Phosphorwasserstoffgas bildet. Die Säure verbindet sich mit der Baryterde zu einem in Wasser sehr leicht löslichen Salze, aus welchem, nach Abscheidung des ungelösten Rückstandes auf dem Filtrum, die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure leicht niedergeschlagen werden kann. Die Säure bleibt dabei in der Lösung zurück, und kann durch vorsichtige Abdunstung bis zur Stärke eines dünnen Syrups concentrirt, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Versucht man, durch stär-

kere Hitze das Wasser auszutreiben, so wird die Säure zersetzt, stösst Phosphorwasserstoffgas aus, scheidet hergestellten Phosphor ab und verwandelt sich in [b]Phosphorsäure. Die Lösung dieser Säure hat einen beissenden und scharfsauren Geschmack. Sie verbindet sich mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden zu eigenen Salzen, welche sich im Allgemeinen durch ihre Leichtlöslichkeit auszeichnen, so dass selbst diejenigen Körper, welche mit den beiden andern Phosphorsäuren schwerlösliche Salze geben, mit dieser leichtlösliche bilden.

Die genaue Zusammensetzung dieser Säure ist von H. Rose ausgemittelt worden. Sie besteht aus 79,69 Th. Phosphor und 20,31 Th. Sauerstoff oder 100 des ersteren und 25,486 des letzteren. Ihr Atom besteht aus 2 Atomen Phosphor und 1 Atom Sauerstoff, und wiegt 492,285. Sein Zeichen ist Ṗ. Ihre Sättigungscapacität ist gleich ihrem Sauerstoffgehalt.

4. Phosphoroxyd.

Wenn Phosphor lange im Wasser liegt, so überzieht er sich mit einer weissen Kruste, welche immer dicker wird. Wird dieselbe abgeschabt, jedoch so, dass kein Phosphor mit abgeht, so erscheint sie milchweiss, weich und zu einer zusammenhängenden Masse zusammendrückbar. An der Luft erhitzt, entzündet sie sich und brennt. In vor dem Zutritt der Luft verwahrten Gefässen erhitzt, giebt sie Wasser, Phosphor und eine rothe nicht flüchtige Masse. Mit Wasser gekocht, wird sie roth. Nach neueren Versuchen von Pelouze leuchtet diese weisse Substanz im Dunkeln wie Phosphor, hat 1,151 spec. Gewicht, und schmilzt im Wasser bei + 43° zu gewöhnlichem Phosphor, ohne eine Spur von rothem Oxyd zu geben. Er fand darin $14\frac{1}{3}$ p. Ct. Wasser, und schloss daraus, dass sie eine Verbindung von Phosphor mit Wasser sei, welche aus 4 Atomen Phosphor und 1 Atom Wasser bestehe. Eine solche Zusammensetzung ist sehr ungewöhnlich; auch hat H. Rose gefunden, dass, wenn man diesen weissen Phosphor zuerst eine Zeit lang im luftleeren Raum über Schwefelsäure gelassen hat, er nachher zu, wie gewöhnlich aussehendem Phosphor schmilzt, ohne Wasser abzugeben. Hieraus wird es wahrscheinlich, dass diese weisse

Substanz eben so wenig ein wasserhaltiger Phosphor, als ein Phosphoroxyd sei, wofür man ihn sonst hielt, sondern dass es eine ähnliche abweichende Aggregationsform des Phosphors sei, wie die schon früher erwähnte schwarze, und dass der Phosphor diese Veränderung durch einen lange anhaltenden Einfluss des Wassers erleide.

Ein wirkliches Phosphoroxyd aber entsteht, wenn Phosphor in kochendem Wasser geschmolzen, und auf denselben durch eine feine Röhre ein Strom von Sauerstoffgas geleitet wird. Dabei entsteht ein Verbrennen des Phosphors unter dem Wasser, es bildet sich Phosphorsäure, die sich im Wasser auflöst, und rothes Phosphoroxyd, welches in der Flüssigkeit aufgeschwemmt wird, die sich dadurch allmählig röthet. Der Versuch selbst ist ein recht schönes Experiment, um zu zeigen, dass da, wo die Verwandtschaften sehr stark sind, das Wasser nicht mehr löscht, und Feuer mitten in seiner Masse entsteht. Sobald der Versuch so lange fortgesetzt worden ist, dass beim Zuströmen des Sauerstoffgases keine Flamme mehr entsteht, so lässt man das Wasser sich klären, giesst die saure Flüssigkeit ab und wäscht das Oxyd aus, worauf es ausgedrückt und in einen kleinen Destillationsapparat gebracht wird, in welchem zuerst das Wasser und dann der noch anhängende Phosphor abgetrieben wird; das Oxyd bleibt als eine zinoberrothe Materie zurück. Es ist nun gewöhnlich mit etwas Phosphorsäure verunreinigt, welche mit Wasser ausgezogen werden kann. Dieses Oxyd erhält man auch, wenn Phosphor an der Luft verbrennt, wobei, wenn die Phosphorsäure aufgelöst wird, eine rothe Materie auf der Stelle und um dieselbe herum, wo der Phosphor lag, zurückbleibt. Dieses Oxyd leuchtet nicht im Dunkeln. Bei einer Temperatur über $+ 100^{\circ}$ brennt es mit gelber Flamme, verlischt aber, wenn es nicht mehr erhitzt wird. Bis zum Glühen in einer sauerstoffgasfreien Gasart erhitzt, wird es, nach Pelouze, in Phosphorsäure und abdestillirenden Phosphor zerlegt. In Chlorgas entzündet es sich von selbst, sowohl im feuchten als trockenen Zustand, und verwandelt sich in Phosphorsuperchlorid und Phosphorsäure. Von Schwefelsäure wird es jedoch erst beim Erhitzen unter Entwickelung von Schwefligsäuregas, zu Phosphorsäure oxydirt. Salpetersäure löst dasselbe unter

Entwickelung von Stickoxydgas zu Phosphorsäure auf. Von fetten und flüchtigen Oelen, von Alkohol und Aether, wird es nicht aufgelöst. Mit chlorsaurem Kali detonirt es heftig durch blosse Berührung, ohne Hülfe von Wärme. — Nach Pelouze besteht es aus 85,5 Th. Phosphor und 14,5 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Phosphor und 17 Th. Sauerstoff, was 3 Atomen Phosphor und 1 Atom Sauerstoff entspricht, von dem es also $\frac{1}{3}$ weniger als die unterphosphorige Säure enthält.

IV. Säuren und Oxyd des Chlors.

Das Chlor kann mit Sauerstoff drei Säuren bilden, welche jedoch noch nie in der Natur gefunden worden, sondern immer Kunstprodukte sind. Das Chlor verbindet sich nicht unmittelbar mit dem Sauerstoff, sondern nur dann, wenn ein Körper mitwirkend ist, zu welchem die neue Verbindung Verwandtschaft hat, und mit welchem sie sich verbinden kann. Ehe ich eine jede dieser Verbindungen einzeln abhandele, will ich die Art anführen, deren wir uns gewöhnlich bedienen, um Chlor mit Sauerstoff zu verbinden, und welche die Grundoperation zur Darstellung für eine jede dieser Oxydationsstufen wird.

In eine Auflösung von kaustischem oder gewöhnlichem kohlensauren Kali leitet man Chlorgas, das auf die schon beschriebene Art bereitet ist. Das Gas wird viel schneller und in grösserer Menge von der Kaliauflösung, als von Wasser allein, eingesogen. Nach einiger Zeit fängt ein Salz an, sich abzusetzen. Man muss desshalb die Röhre, wodurch das Gas eingeleitet wird, am Ende erweitert haben, so dass dieselbe nicht durch das Salz verstopft wird. Dieses Salz ist Chlorkalium oder sogenanntes salzsaures Kali, und besteht aus einer Verbindung des Metalles Kalium mit Chlor. Das Kali besteht aus demselben Metalle und Sauerstoff. Kommt Chlor in Berührung mit dem Kali, so verbindet sich das Metall Kalium mit Chlor, und der Sauerstoff geht vom Kalium auf einen Antheil Chlor über, welcher dadurch in Säure verwandelt wird, und sich mit einem Theile unzersetzten Kali's zu einem Salze verbindet. Die Verwandtschaft, durch welche Chlor oxydirt wird, ist hier zusammengesetzt aus

der Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoff und zum Kalium, und aus der der Chlorsäure zum Kali. Im Anfang der Operation bildet sich chlorigsaures Kali und Chlorkalium, und diess dauert so lange, bis der Kaligehalt in der Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist. Man erkennt diesen Punkt daran, dass ein, in die Flüssigkeit getauchtes, rothes Lackmuspapier entweder schwach oder gar nicht blau gefärbt, und kurz darauf ganz gebleicht wird. Man scheidet nun das Salz, welches sich abgesetzt hat und fast nur Chlorkalium ist, ab, und lässt dann auf's Neue Chlorgas durch die Flüssigkeit streichen. Nun fängt ein anderes Salz sich abzuscheiden an, welches durch Einwirkung des Chlors auf das chlorigsaure Salz gebildet wird, und dieses Salz ist chlorsaures Kali, gemengt mit einem geringen Antheil Chlorkalium, in welche beide endlich der ganze Gehalt von Kali verwandelt ist, wenn man kaustisches Kali anwendet, oder die Hälfte vom Kali, wenn man kohlensaures Kali angewendet hat, wobei die zweite Hälfte in zweifach kohlensaures verwandelt wird, d. i. in ein kohlensaures Salz mit doppeltem Gehalte an Kohlensäure. Das Kali, welches sich mit Chlor verbunden, ist zu $\frac{5}{6}$ in Chlorkalium und zu $\frac{1}{6}$ in chlorsaures Kali verwandelt.

Auf gleiche Weise, wie das Kali zur Umwandlung des Chlors in Säure beiträgt, bewirken dasselbe auch andere Basen, und man bedient sich zu diesem Zwecke bald der Baryterde, bald der Kalkerde.

1. Ueberchlorsäure.

Diese Säure, die man auch oxydirte Chlorsäure, Oxychlorsäure, genannt hat, ist 1814 vom Grafen Stadion in Wien entdeckt worden. Die Methode, deren er sich zu ihrer Darstellung bediente, war umständlich und gefährlich, und braucht nun nicht mehr angewendet zu werden. Indessen, da sie für die Natur dieser Säure sehr belehrend ist, werde ich hier mit Beschreibung dieser Methode den Anfang machen. Nach Stadion wird chlorsaures Kali bei einer gelinden Hitze geschmolzen und dann erkalten gelassen. Der Salzklumpen wird, wo möglich, ganz oder in so grosse Stücke zerbrochen, als eingebracht werden können, in eine Retorte gelegt, und hierauf mit seinem $3\frac{1}{2}$- bis 4fachen Gewichte

wasserhaltiger Schwefelsäure von 1,85 übergossen. Die Säure und das Salz wirken mit grosser Heftigkeit auf einander; desshalb wird das Salz zuvor geschmolzen, um, so viel wie möglich, die Berührungsfläche zu vermindern. Vermischt man sie ohne diese Vorsichtsmaassregel, so entsteht nach wenigen Augenblicken eine Explosion, welche das Gefäss zertrümmert. Während dieser Einwirkung der Säure und des Salzes wird ein gelbes Gas entwickelt, welches chlorige Säure ist (wovon weiter unten), und sobald alle Einwirkung aufgehört zu haben scheint, wird die Retorte im Wasserbade erwärmt, dessen Wärme nicht über $+60^{0}$ gehen, und in welches die Retorte nicht tiefer eingetaucht sein darf, als hinreicht, um bloss das Salzgemenge zu erwärmen, weil sonst das entwickelte Gas durch diese geringe Erwärmung leicht explodirt. Man lässt nun die Masse so lange in diesem Wasserbade, bis sie alle Farbe verloren hat. Das chlorsaure Kali wird in diesem Falle auf die Weise durch die Schwefelsäure zersetzt, dass diese die Hälfte des Kali's aufnimmt, während die Chlorsäure, welche dabei abgeschieden wird, einen Theil ihres Sauerstoffs an diejenige abtritt, welche zurückbleibt und sich in chlorige Säure verwandelt, welche in Gasform entweicht. Die in der Retorte zurückbleibende Masse besteht nun aus zwei Salzen, nämlich aus zweifach schwefelsaurem und überchlorsaurem Kali. Sie wird zu Pulver gerieben, in der möglich geringsten Menge kochenden Wassers aufgelöst, und durch Erkalten krystallisiren gelassen. Das überchlorsaure Salz ist das im Wasser schwerauflöslichste und krystallisirt zuerst, und das zweifach schwefelsaure Kali bleibt in der Mutterlauge. Das angeschossene Salz muss noch einmal aufgelöst und krystallisirt werden, um es rein zu erhalten. Man erhält gewöhnlich nur $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des chlorsauren Kali's, obgleich man wenigstens die Hälfte davon erhalten müsste, aber das übrige bleibt in der Mutterlauge. Dieses Salz wird nun mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, vermischt, und bei einer Temperatur von ungefähr $+138^{0}$ destillirt, wobei zuerst Wasser und hierauf eine saure Flüssigkeit langsam überdestillirt. Diese ist nun Ueberchlorsäure, verunreinigt mit Schwefelsäure, von welcher letzteren sie durch einen richtigen Zusatz

von Barytwasser und nachherige Destillation befreit werden kann. Enthält sie Chlorwasserstoffsäure, so kann diese vor der Destillation mit Silberoxyd weggenommen werden.

Eine bessere und ganz gefahrlose Bereitungsmethode dieser Säure ist die, welche später von Serullas angegeben worden ist. Derselbe fand nämlich, dass, wenn chlorsaures Kali so lange geschmolzen wird, bis es teigig zu werden anfängt und nun zur ferneren Entwickelung von Sauerstoffgas einer erhöhten Temperatur bedarf, das zurückbleibende Salz alsdann aus einem Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali besteht, worin letzteres ungefähr 0,44 vom Gewichte des angewandten chlorsauren Kali's beträgt. Ob noch chlorsaures Kali unzersetzt geblieben sei, prüft man auf die Weise, dass man eine kleine Menge der geschmolzenen Masse herausnimmt, zu Pulver reibt und mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst, wobei sich diese gelb färbt, so lange noch chlorsaures Kali unzersetzt übrig ist. Als Probe der hinlänglichen Schmelzung des Salzes giebt Liebig an, dass sich auf jede Unze chlorsaures Kali 4 Bouteillen (4 Litres) voll Sauerstoffgas entwickelt haben müssen, worauf, nach ihm, die Masse 0,45 vom Gewicht des angewandten chlorsauren Kali's überchlorsaures Salz enthält. Die Salzmasse wird nun gepulvert und in der geringsten nothwendigen Menge kochenden Wassers aufgelöst. Beim Erkalten schiesst das überchlorsaure Kali in kleinen, glänzenden Krystallen an, die, zur völligen Befreiung von Chlorkalium, nochmals aufgelöst und umkrystallisirt werden müssen. Sie werden alsdann zu Pulver gerieben und mit überflüssig zugesetzter Kieselfluorwasserstoffsäure gekocht. Diese, weiter unten beschriebene Säure bildet mit dem Kali ein fast unlösliches Salz. Nach dem Erkalten wird davon die klare Flüssigkeit abgegossen und im Wasserbade abgedampft. Zur Verjagung aller überschüssigen Fluorkieselwasserstoffsäure wird etwas fein zertheilte Kieselerde zugesetzt, mit welcher sie sich bei einer gewissen Concentration vereinigt und als Fluorkieselgas weggeht. Nachdem die Flüssigkeit eine gewisse grössere Concentration erlangt hat, wird sie in einer Retorte im Sandbade destillirt; was zuerst übergeht, ist eine sehr verdünnte Säure; der Kochpunkt aber erhöht sich allmählig und steigt zuletzt bis zu $+200^{\circ}$, worauf man eine andere Vorlage anlegt, in-

dem nun eine concentrirtere Säure von 1,65 spec. Gewicht übergeht. — Dieselbe ist ein farbloses, an der Luft schwach rauchendes Liquidum. Sie kann aber noch stärker concentrirt werden, wenn man sie mit ihrem 4- bis 5fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt und destillirt. Dabei wird zwar viel Ueberchlorsäure in Sauerstoffgas und Chlorgas zersetzt, ein Theil aber geht, von Wasser befreit, über und gesteht in der Vorlage zu einer festen Masse. Sobald man sieht, dass die in die Vorlage fallenden Tropfen nicht mehr fest werden, nimmt man erstere weg und legt eine andere vor; denn die nun übergehende Säure enthält alles Wasser, welches die Schwefelsäure anfangs der Ueberchlorsäure entzogen hatte.

Die krystallisirte Masse in der Vorlage besteht aus zweierlei krystallisirten Substanzen. Die eine ist eine zusammengehäufte krystallinische Masse, und die andere bildet lange vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Die letzteren sind am flüchtigsten und, nach Serullas, am wenigsten wasserhaltig. Diese Masse schmilzt schon bei + 45°. Sie besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser; ein Tropfen, in Wasser fallen gelassen, erhitzt sich damit unter Zischen, gleich wie beim Eintauchen eines glühenden Eisens. In der Luft zerfliesst sie sehr schnell. Die liquide Säure von 1,65 spec. Gewicht zieht mit solcher Begierde die Luftfeuchtigkeit an, dass sie nach einer Woche ihr Gewicht verdoppelt haben kann.

Die Ueberchlorsäure ist nur in wasserhaltigem Zustande bekannt. Die liquide ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von einem rein sauren Geschmack, und röthet Lackmuspapier, ohne dasselbe zu bleichen. Sie wird nicht durch das Sonnenlicht, nicht durch schweflige Säure, und nicht durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und löst Zink und Eisen mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Auf organische Körper wirkt sie stark oxydirend, besonders mit Hülfe von Wärme. Der Dampf der kochenden Säure, gegen Papier strömen gelassen, entzündet dasselbe. Sie ist ihren Verwandtschaften nach eine sehr starke Säure, und scheint die festeste Verbindung von Chlor und Sauerstoff zu sein.

Diese Säure bildet sich auch, wenn man die elektrische Säule, mittelst Dräthen von Platin, sich durch liquide chlorige

Säure entladen lässt, wobei sich Ueberchlorsäure an dem positiven Drathe bildet, während Chlor an der negativen Seite entweicht. Die Zersetzung geht anfangs langsam vor sich, aber später entfärbt sich die Flüssigkeit sehr bald. Eben so erhält man diese Säure, wenn liquide chlorige Säure dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt wird. In beiden Fällen kann die Säure durch Abdunstung concentrirt werden, wobei Chlor weggeht.

Die Salze dieser Säure werden durch Hitze zersetzt, geben viel Sauerstoffgas, und verwandeln sich in Chlormetalle. Mit brennbaren Körpern verbrennen sie oft weniger leicht, als Salpeter, weil sie schwerschmelzbar sind.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von der der meisten übrigen abweichend. Sie besteht aus Chlor und Sauerstoff in einem solchen Verhältniss, dass 2 Volumen des ersteren mit 7 Vol. des letzteren verbunden sind $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Ꞓl}}$. In 100 Th. macht diess 38,74 Chlor und 61,26 Sauerstoff, oder auf 100 Th. Chlor 158,14 Th. Sauerstoff. Ihr Atom wiegt 1142,654, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{7}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 8,75. Ihre Salze werden im Glühen zersetzt, der Sauerstoff sowohl der Säure als der Base geht weg, und von Sauerstoffsalzen verwandeln sie sich in Haloidsalze. Mit brennbaren Körpern erhitzt, detoniren sie heftig.

2. Chlorsäure.

Die Verbindungen dieser Säure mit Salzbasen wurden von Berthollet entdeckt, welcher sie oxydirt salzsaure Salze, *Muriates oxigénés*, nannte, und man hielt sie eine Zeit lang für eine Verbindung des Salzes selbst mit Sauerstoff, ohne dass man sich von einer besonderen darin enthaltenen Säure eine Vorstellung machte. Gay-Lussac zeigte zuerst, dass sie eine eigenthümliche Säure enthalten, welche abgeschieden und im wasserhaltigen Zustande erhalten werden kann. — Zu einer Auflösung von chlorsaurem Baryt in Wasser (dessen Bereitung ich bei den Barytsalzen anführen werde) mischt man verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen, bis alle Baryterde ausgefällt ist, wobei man genau darauf achten muss, keinen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen. Wenn dann eine Probe der filtrirten Flüssigkeit weder von Schwefelsäure, noch Barytwasser getrübt wird,

so wird sie bei einer sehr gelinden Wärme abgedampft. Man erhält dann endlich eine Flüssigkeit von der Consistenz eines Oeles, welche geruchlos ist, aber einen sehr scharfsauren Geschmack hat. Humphry Davy hat zu zeigen gesucht, dass die auf diese Weise erhaltene Chlorsäure Schwefelsäure in chemischer Verbindung enthalte, und dass im Allgemeinen Chlorsäure nicht erhalten werden könne, ohne mit dem sauren Körper, welcher zu ihrer Abscheidung von der Base gebraucht wurde, verbunden zu sein. Serullas, der hierüber Untersuchungen angestellt hat, behauptet, dass sich Davy geirrt habe, und dass die so erhaltene Chlorsäure, wenn man keinen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugefügt habe, von dieser Säure frei sei.

Die Chlorsäure kann ausserdem aus chlorsaurem Kali vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt werden, ganz auf dieselbe Art, wie bei der Ueberchlorsäure angegeben wurde. Da die Chlorsäure von der überflüssigen Kieselfluorwasserstoffsäure nicht wie bei jener Säure befreit werden kann, weil sie durch zu starke Concentration zersetzt wird, so hat man die saure Flüssigkeit mit fein zertheilter Kieselerde zu vermischen und auf einer Stelle verdunsten zu lassen, deren Temperatur nicht über + 30° geht, so lange, bis sie nicht weiter concentrirt wird; am besten aber geschieht diess über Schwefelsäure im Vacuum, worin sich zugleich etwas kaustisches Kali befindet zur Absorption des, während der Concentration sich entwickelnden Fluorkieselgases. Nachdem sie eine dünne Syrups-Consistenz erlangt hat, wird sie von der überschüssig zugesetzten Kieselerde abgegossen. Diese kann mit Wasser abgewaschen und das saure Waschwasser von Neuem im Vacuum concentrirt werden.

In diesem Zustand ist die Chlorsäure eine farblose, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit, von schwachem etwas erstickenden Geruch, nicht unähnlich dem von chloriger Säure. Beim Verdunsten bei + 40° breitet sich dieser Geruch im ganzen Zimmer aus. Von einer höheren Temperatur wird sie zersetzt, und versucht man, dieselbe durch Destillation zu concentriren, so bekommt man zuerst Wasser, dann entweicht ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas, und zuletzt destillirt Ueberchlorsäure über, die auf diese Weise leicht bereitet werden kann. Die Chlorsäure röthet das

Lackmuspapier, bleicht es aber nach einer Weile, und war die Säure sehr concentrirt, so geschieht es leicht, dass sich das Papier damit entzündet. Zink und Eisen löst sie unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Aber von Chlorwasserstoffsäure wird sie zersetzt und verwandelt sich damit in Chlor; eben so wird sie zersetzt von schwefliger Säure, phosphoriger Säure, von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas, und anderen brennbaren Körpern, welche sich auf ihre Kosten oxydiren. Verschiedene Körper, welche im Dunkeln nicht darauf wirken, zersetzen dieselbe im Sonnenlichte.

Die Chlorsäure besteht aus 2 Volumen Chlorgas und 5 Volumen Sauerstoffgas, oder aus 1 Volumen des ersteren und aus $2\frac{1}{2}$ des letzteren, und ist also ihrer Zusammensetzung nach der Unterschwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure proportional. 100 Th. Chlor nehmen darin 112,969 Th. Sauerstoff auf, und in 100 Theilen besteht die Säure aus 46,955 Chlor und 53,045 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts, oder 10,609. Ihr Atom wird durch $\dot{\ddot{C}}l$ repräsentirt und wiegt 942,652.

Die Salze der Chlorsäure entwickeln Sauerstoffgas, wenn sie geglüht werden, und hinterlassen Chlormetalle. Die schmelzbaren unter ihnen, z. B. das Kalisalz, detoniren, mit brennbaren Körpern vermengt, mit äusserster Heftigkeit, und können damit durch einen harten Schlag oder durch Reiben entzündet werden.

3. Chlorige Säure.

Diese Säure wurde ungefähr zu gleicher Zeit, im Jahre 1814, von Humphry Davy in London und von Stadion in Wien entdeckt. Sie war indessen schon lange zuvor von Chenevix beobachtet worden, welcher fand, dass, wenn chlorsaures Kali mit Schwefelsäure destillirt wurde, ein gelbes Gas und einige gelbe Tropfen einer Flüssigkeit übergingen, welche er aber nicht untersuchen konnte, weil die Operation jedesmal mit einer, den Apparat zertrümmernden Explosion endigte. Diese Säure ist es, welche in den gewöhnlichen Bleichsalzen von Natron und Kalk enthalten, und die Ursache ihrer bleichenden Eigenschaften ist.

Man erhält diese Säure nach Stadion's Vorschrift auf folgende

folgende Art: 1 Theil geschmolzenes chlorsaures Kali wird in grossen Stücken mit $3\frac{1}{2}$ bis 4 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte vermischt, und auf die Weise destillirt, wie ich oben bei der Ueberchlorsäure anführte; das sich hierbei entwickelnde gelbe Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Man kann sie auch erhalten, wenn chlorsaures Kali unter gleichen Vorsichtsmaassregeln durch Salpetersäure zersetzt wird. Nach Gay-Lussac bildet sich diese Säure, wenn man die Schwefelsäure mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt und mit dem chlorsauren Kali zu einem Teig macht, den man im Wasserbade destillirt.

Das Chlorigsäuregas hat eine tiefer gelbe Farbe, als Chlor. Es hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, von dem des Chlors bestimmt verschiedenen Geruch, und bringt nicht in gleichem Grade, wie Chlor, Symptome von Schnupfen und Catarrh hervor. Sein spec. Gewicht ist 2,7. Im Dunkeln lässt es sich sehr gut aufbewahren; aber dem Tageslicht ausgesetzt, und noch mehr, wenn es unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffen wird, verändert es allmählig seinen Umfang, wird blässer an Farbe, und verwandelt sich in ein Gemenge von Sauerstoffgas und Chlorgas, welches vom Quecksilber allmählig absorbirt wird, während sich dessen Oberfläche mit einer schmuzigen Haut von Chlorquecksilber und chlorsaurem Quecksilberoxydul bedeckt. Bei einer Temperatur von $+95^{o}$ bis 100° trennen sich die Bestandtheile des Gases in einem Augenblicke mit Feuererscheinung und einer Explosion von einander, welche leicht die Gefässe zerschlägt. Aus diesem Grunde muss man mit sehr vieler Vorsicht mit diesem Körper umgehen. Der elektrische Funke bringt dieselbe Wirkung hervor; und diese Zersetzung hat selbst schon bei heftigem Schütteln mit Quecksilber stattgefunden. Auch in Berührung mit Schwefel und Phosphor wird es zu explodiren veranlasst. Diese Erscheinung gehört zu derjenigen Klasse, welcher ich schon beim Chlorstickstoff und beim Wasserstoffsuperoxyd erwähnte. Ein in das Gas gebrachtes, getrocknetes Lackmuspapier wird nicht verändert, ein feuchtes wird gebleicht, ohne geröthet zu werden.

Bei einem höheren Drucke kann die chlorige Säure, nach Faraday's Versuchen, in liquider Form erhalten werden. Man vermischt chlorsaures Kali und Schwefelsäure in einer

solchen Vorrichtung, wie sie beim Cyan angeführt ist, und lässt das Salz und die Säure 24 Stunden lang auf einander wirken, worauf man das Gemenge in einem Wasserbade von + 38° erwärmt, während das leere Ende des Apparates bis — 18° abgekühlt ist; hierbei destillirt die chlorige Säure langsam als eine gelbe Flüssigkeit über. Ueberlässt man dann den Apparat sich selbst, und erlangen die beiden Enden eine gleiche Temperatur, so geht die Säure zur Salzmasse zurück, welche durch diese Absorption eine dunklere Farbe annimmt, als die Säure für sich hat.

Wasser absorbirt sein 7faches Volumen Chlorigsäuregas. Am leichtesten erhält man diese Auflösung, wenn man eine Lösung von chlorigsaurem Kalk mit aufgelöster Oxalsäure oder auch Schwefelsäure niederschlägt. Die Auflösung ist hochgelb, riecht nach chloriger Säure, und hat einen eigenen scharfen Geschmack, welcher kein saurer ist. Sie bleicht das Lackmuspapier. An der Luft stösst sie Dämpfe aus, welche ebenfalls bleichend sind. Wird ein Tropfen wässriger chloriger Säure in eine grössere Menge Lackmustinktur getropft, so wird die blaue Farbe zerstört und in eine gelbe umgewandelt. Setzt man mehr Lackmustinktur zu, so wird sie roth, erlangt aber durch Zusatz von Alkali ihre blaue Farbe nicht wieder. Wird wässrige chlorige Säure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so wird das Gemenge unklar, und es bildet sich allmählig ein Niederschlag, der immer mehr zunimmt. Setzt man die wässrige Säure der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so verliert sie in wenigen Stunden ihre Farbe, nimmt den Geruch von Chlor an, und giebt auf die Art, wie ich anführte, Ueberchlorsäure, wenn sie durch Abdampfen concentrirt wird. Im Tageslicht sind zu dieser Veränderung mehrere Wochen erforderlich, und im Dunkeln erhält sich die Flüssigkeit unverändert.

Versucht man, unmittelbar chlorige Säure mit einer Salzbasis, z. B. mit Kali, zu verbinden, so wird sie, gleich der salpetrigen Säure, theilweise zersetzt, und man erhält ein Gemenge von chlorigsaurem Kali mit chlorsaurem Kali und Chlorkalium. Dieser Umstand hat mehrere Chemiker veranlasst, sie als ein Oxyd zu betrachten, welches sich nicht mit Salzbasen zu verbinden vermag, und diese nennen sie

desshalb Chloroxyd; aber wenn sie im Entstehungszustand in Berührung mit einer Salzbasis kommt, so verbindet sie sich damit und bildet chlorigsaure Salze, welche sich auszeichnen durch einen eigenen, scharfen, dem der Säure deutlich ähnlichen Geschmack (so wie diess mit den schwefligsauren und phosphorigsauren Salzen der Fall ist), und durch die Eigenschaft, Farben organischen Ursprungs zu zerstören und zu bleichen, welches mit den Salzen der höheren Chlorsäuren durchaus nicht geschieht.

Nach Stadion's Versuchen besteht die chlorige Säure aus 2 Volumen Chlor und 3 Vol. Sauerstoff, von 5 zu 3 Vol., oder zu dem Vol. des Sauerstoffgases condensirt, was auch mit dem specifischen Gewichte des chlorigsauren Gases übereinstimmt. Wenn sich das Gas von selbst zersetzt, so dehnt es sich um $\frac{2}{5}$ seines Volumens, oder gleich mit dem Vol. des Chlors aus, welches es enthält. 100 Volumen chlorige Säure werden von $266\frac{2}{3}$ Vol. Wasserstoffgas gerade zu Chlorwasserstoffsäure und Wasser zersetzt.

Nach Davy's und Gay-Lussac's Versuchen besteht dieses Gas aus 1 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Sauerstoffgas. Da man einerseits die Angabe der grössten Meister nicht in Zweifel ziehen darf, und auf der andern Seite doch die Versuche von Stadion so vielfach abgeändert sind, dass auch seine Resultate zuverlässig zu sein scheinen, so bleibt, zur Erklärung dieser Widersprüche, kein anderer Ausweg, als die Annahme, dass vielleicht bei dem Chlor ein analoges Verhalten wie bei dem Stickstoff stattfinde, dass es nämlich eine Verbindung von Chlorsäure mit chloriger Säure gebe, in den Eigenschaften der letzteren sehr ähnlich, und dass diese Verbindung sowohl von Davy erhalten worden sei, indem er sich zur Zersetzung des Kalisalzes der concentrirten Salpetersäure bediente, als auch von Gay-Lussac, der dazu eine etwas verdünnte Schwefelsäure nahm, während Stadion, der geschmolzenes chlorsaures Kali durch concentrirte Schwefelsäure zersetzte, die chlorige Säure allein erhalten habe. — Dieser Hypothese gemäss nehmen, nach den Angaben von Stadion, 100 Th. Chlor 67,771 Th. Sauerstoff auf, um chlorige Säure zu bilden, oder 100 Th. derselben bestehen aus 59,605 Chlor und 40,395 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, näm-

lich 13,465. Ihr Atom wird durch $\ddot{C}l$ ausgedrückt und wiegt 742,652.

4. Chloroxyd.

Das Chloroxyd ist eine eigenthümliche Gasart, welche im Jahre 1811 von Humphry Davy entdeckt wurde. Er nannte es anfangs Euchlorine, aus dem Grunde, weil es eine tiefere Farbe als das Chlorgas hat.

Diese Gasart wird erhalten, wenn chlorsaures Kali in einer Retorte mit einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Chlorwasserstoffsäure und Wasser bis zu ungefähr dem doppelten Volumen der Salzmasse übergossen und das Gemenge sehr vorsichtig im Wasserbade bei einer Temperatur von $+25^{\circ}$ erwärmt wird. Dabei entwickelt sich ein Gas, das man über Quecksilber auffängt, womit man dasselbe umschüttelt, um es vom mitfolgenden Chlorgas zu befreien.

Es hat einen eigenthümlichen erstickenden Geruch, welcher einigermaassen dem des Chlors, vermengt mit dem von gebranntem Zucker, gleicht. Sein spec. Gewicht ist nach Davy's Berechnung 2,417. Nach einer anderen wahrscheinlicheren Rechnung muss es aber 3,02 sein. Es wirkt im trockenen oder wasserfreien Zustande auf getrocknetes Lackmuspapier, welches davon zuerst geröthet und dann gebleicht wird. Bei einer Temperatur zwischen $+34^{\circ}$ und $+40^{\circ}$ trennen sich seine Bestandtheile mit Explosion und Entwickelung von Feuer. Es ist desshalb äusserst gefährlich, und noch gefährlicher als bei der chlorigen Säure, mit diesem Gase zu arbeiten. Bei Davy's Versuchen damit, explodirte das Gefäss durch die Wärme der Hand. Man muss daher bei allen Versuchen durch Glasmasken und Handschuhe geschützt sein. Bei dieser Zersetzung dehnt sich das Gas um $\frac{1}{5}$ seines Volumens aus, und besteht dann aus einem Gemenge von 2 Th. Chlorgas und 1 Th. Sauerstoffgas. Im Chloroxydgase sind folglich die Bestandtheile nur mit dem halben Volumen des Sauerstoffgases condensirt, so dass aus 3 Volumen $2\frac{1}{2}$ oder aus 6 Vol. 5 werden, was ein ganz ungewöhnliches Condensations-Verhältniss ist. Allein es ist wahrscheinlich, dass bei Davy's Analyse schon ein Antheil Gas zersetzt, und dass die wirkliche Verdichtung des unzersetzten Theiles von

3 zu 2 gewesen sei; denn das Gas verbrennt genau sein doppeltes Volumen Wasserstoffgas und giebt dabei Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Mit Chlorwasserstoffsäuregas wird es bei einer höheren Temperatur Chlorgas und Wasser bilden. In Berührung mit Phosphor explodirt es, unter Bildung von Phosphorsäure und Chlorphosphor. Andere Körper wirken nicht eher darauf, als bis die Temperatur so hoch wird, dass es sich von selbst zersetzt. Wasser nimmt 8- bis 10mal sein Volumen davon auf, das Wasser wird davon gelb, und bekommt einen scharfen, fast säuerlichen Geschmack.

Es besteht, wie angeführt wurde, aus 2 Volumen Chlor und 1 Volumen Sauerstoff, und dem Gewichte nach aus 100 Th. Chlor und 22,589 Th. Sauerstoff, oder, in 100 Th., aus 81,573 Chlor und 18,427 Sauerstoff.

In Betreff der Existenz dieses Oxyds herrscht noch einige Unsicherheit, wozu schon gleich anfangs das von Davy angegebene Verhältniss mit seinem spec. Gewicht und seine Volumen-Vergrösserung nach seiner Explosion durch Erhitzen Veranlassung gab. Zwar haben Gay-Lussac und Soubeiran, indem sie Davy's Versuche wiederholten, in Beziehung auf die Zusammensetzung des Gases ganz dasselbe Resultat erhalten, wie dieser, allein Soubeiran glaubt, aus seinen Versuchen folgern zu können, dass dieses Gas eigentlich nur ein Gemenge des vorhergehenden mit Chlorgas sei. Er fand nämlich, dass, wenn er das Chloroxydgas mit einer geringeren Menge Wassers in Berührung liess, nur ein Theil des Gases absorbirt wurde, und der unabsorbirte Theil Chlorgas war. Als der vom Wasser aufgenommene Theil des Gases durch Wärme ausgetrieben wurde, so ergab es sich, dass dieses nun ein sauerstoffreicheres Gas war, und umgekehrt, dass, wenn das Gas mit einem Gemenge von Wasser und Quecksilberchlorür geschüttelt wurde, letzteres sich mit Chlor verband und sich in Chlorid verwandelte. Das übrig bleibende Gas aber war ein höherer Oxydationsgrad, in welchem er 1 Volumen Chlorgas mit 2 Volumen Sauerstoffgas verbunden fand, das heisst, es hatte dieselbe Zusammensetzung, welche Davy und Gay-Lussac für dasjenige Gas fanden, welches wir chlorige Säure genannt haben. Diese Versuche sind indessen nicht ganz entscheidend, da sowohl Wasser, als Salze und ihre Basen die Zusammen-

setzung nicht saurer Oxyde auf eine solche Weise verändern können, dass ein mit grösseren Affinitäten begabter Körper davon abgeschieden wird. Wir haben gesehen, dass Stickoxydgas von Kalilösung in Stickoxydulgas und salpetrige Säure, und dass die wässrige chlorige Säure selbst in Chlor und Ueberchlorsäure verwandelt wird.

In Betreff der Oxydationsstufen des Chlors bleiben also noch einige wichtige Fragen zu beantworten übrig, nämlich: wie ist die Säure in den chlorigsauren Salzen zusammengesetzt? Ist diese Säure und das Gas, welches von Schwefelsäure aus chlorsaurem Kali entwickelt wird, ein und derselbe, oder sind sie verschiedene Oxydationsgrade vom Chlor? Ist das Chloroxyd eine wirkliche Oxydationsstufe, oder nur ein Gemenge von Chlor mit einer höheren Stufe, die aus 1 Vol. Chlor und 2 Vol. Sauerstoff besteht?

Wenn die Reihe der Oxydationsstufen des Chlors wirklich eine solche ist, wie wir sie hier aufgestellt haben, so findet dabei der merkwürdige Umstand statt, dass sich 2 Atome Chlor nur in der Progression der ungeraden Zahlen 1, 3, 5, 7 mit den Sauerstoff-Atomen verbinden.

V. Bromsäure.

Wird Brom mit starken Salzbasen in Berührung gebracht, so veranlasst es eine ganz analoge Zersetzung wie das Chlor, das heisst, es bildet sich ein bromsaures Oxyd und ein Brommetall. Zur Abscheidung der Bromsäure verfährt man gerade so, wie bei der Abscheidung der Chlorsäure. Nach Balard, welcher die Bromsäure zuerst darstellte, zersetzt man bromsauren Baryt durch Schwefelsäure. Durch gelinde Verdunstung concentrirt man die so erhaltene, verdünnte Säure bis zur Syrups-Consistenz. Versucht man, sie noch weiter zu concentriren, so zersetzt sich ein Theil in Sauerstoff und Brom, während ein anderer unzersetzt verflüchtigt wird.

Die concentrirte Säure besitzt einen reinen, sauren, nicht kaustischen Geschmack und kaum Geruch. Im ersten Augenblick röthet sie das Lackmuspapier, und nachher bleicht sie es. Von schwefliger und phosphoriger Säure, so wie von allen Wasserstoffsäuren, wird sie zersetzt in der Art,

dass das Brom frei wird. Selbst die concentrirte Schwefelsäure, wenn man sie damit vermischt, veranlasst durch Wasserentziehung eine theilweise Zersetzung in Brom und Sauerstoffgas. Ob die so dargestellte Bromsäure mit Schwefelsäure chemisch verbunden gewesen sei, oder nicht, hat Balard nicht untersucht.

Nach demselben besteht die Bromsäure aus 2 Volumen Bromgas und 5 Vol. Sauerstoffgas, was dem Gewicht nach beträgt 66,177 Th. Brom und 33,823 Sauerstoff*). Ihr Atom wiegt 147,83 und wird durch $\ddot{B}$ vorgestellt. Ihre Sättigungscapacität ist 6,764 oder $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. — Gleich den chlorsauren Salzen werden auch die bromsauren durch Glühhitze zersetzt, und unter Entwickelung von Sauerstoffgas, in Brommetalle verwandelt.

VI. Jodsäure.

Diese Säure ist von Davy entdeckt worden. Sie bildet sich auf dieselbe Weise, wie die Chlor- und Bromsäure, durch Einwirkung von Jod auf Salzbasen, und ist aus diesen Verbindungen abscheidbar. Da aber Davy aus weiter unten anzuführenden Gründen annahm, dass sie durch Zersetzung jodsaurer Salze mit Schwefelsäure nicht rein erhalten werden könne, so stellte er sie auf folgende Art dar: Chloroxydgas, durch Chlorcalcium vorher getrocknet, wurde in ein Gefäss geleitet, worin sich Jod befand, welches das Gas verschluckte und damit eine flüssige, gelbe Verbindung erzeugte. Auf 4 Th. Jod ist die Quantität Chloroxydgas erforderlich, welche aus 10 Th. chlorsaurem Kali mit 40 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,105 spec. Gew. entwickelt wird. Das entstandene Liquidum, welches aus Jodsäure und Clorjod bestand, wurde gelinde erwärmt, wodurch letzteres wegging und die Jodsäure als eine weisse Masse zurückblieb.

Späterhin hat man andere Wege zur Darstellung dieser Säure aufgefunden. Connel hat gezeigt, dass sie durch Einwirkung von höchst concentrirter Salpetersäure auf Jod gebildet werden kann. Erstere muss zuvor durch Kochen von aller salpetriger Säure befreit werden, da diese die Ei-

*) Balard giebt 65,3 Brom und 34,7 Sauerstoff an.

genschaft hat, sich auf Kosten der Jodsäure höher zu oxydiren. Man vermischt in dieser Absicht in einer Retorte mit 1 Th. Jod. 5 Th. Salpetersäure von 1,52, und destillirt letztere im Wasserbade ab. Es entwickelt sich Stickoxydgas und die überschüssige Salpetersäure destillirt in die Vorlage über, in Begleitung von etwas verflüchtigtem Jod. 4 Th. Jod geben $5\frac{1}{2}$ Th. wasserhaltige Jodsäure. Gewöhnlich hat sie einen Stich in's Röthliche von etwas nicht oxydirtem Jod, was aber entweder durch eine erneuerte Behandlung mit Salpetersäure, oder durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren weggenommen werden kann.

Serullas bereitete die Jodsäure aus 2 Th. jodsaurem Natron und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit 10 Th. Wasser vermischt ist, indem er das Gemisch 15 Minuten lang kochen und darauf bei $+24^0$ abdunsten liess. Die Jodsäure setzt sich dabei in Gestalt einer weissen Salzmasse ab, während zweifach schwefelsaures Natron in der Mutterlauge bleibt. Die Säure wird abgesondert, von der Mutterlauge befreit und umkrystallisirt.

Liebig bereitet diese Säure auf folgende Weise: Jod wird mit seinem 8fachen Gewichte Wassers übergossen und in dasselbe so lange Chlorgas geleitet, bis alles Jod zu einer braungelben Flüssigkeit aufgelöst ist. Dieselbe wird nun mit kohlensaurem Natron versetzt, wobei zuletzt Jod niederfällt. Sobald diess aufhört, setzt man kein Alkali mehr hinzu. Das gefällte Jod kann man von Neuem mit Chlor behandeln und mit kohlensaurem Natron sättigen. Der Vorgang hierbei ist folgender: das Jod verbindet sich mit Chlor und löst sich auf; da aber nicht so viel aufgenommen wird, als 5 Atomen Chlor auf 1 At. Jod entspricht, so wird nicht Sauerstoff genug frei, um den ganzen Jodgehalt in Jodsäure zu verwandeln, wenn das Gemisch mit einer Salzbasis in Berührung kommt, mit deren Radikal sich das Chlor verbindet, indem es den Sauerstoff daraus abscheidet, der vom Jod aufgenommen wird. Darum fällt das überschüssige Jod beim Zusatz von Natron nieder. Die Lösung enthält ein Gemenge von Chlornatrium und jodsaurem Natron. Sie wird nun mit einer Lösung von Chlorbarium vermischt, wodurch jodsaure Baryterde niederfällt und sich in der Flüssigkeit noch mehr Chlornatrium bildet. Die jodsaure Baryterde ist im Wasser

so wenig löslich, dass sie sich abscheidet und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. 9 Theile trockene jodsaure Baryterde werden hierauf mit einem Gemische von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 10 bis 12 Th. Wassers eine halbe Stunde lang gekocht, wobei sich die Schwefelsäure mit der Baryterde verbindet und die Jodsäure in der Flüssigkeit auflöst. Diese Lösung wird abfiltrirt und im Wasserbade bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft. Indem man sie einige Tage lang an der Luft stehen lässt, krystallisirt daraus die Jodsäure in schönen, grossen, durchsichtigen sechsseitigen Tafeln. Die davon abgegossene Mutterlauge, nachdem man sie ferner langsam verdunstet hat, giebt noch bis zum letzten Tropfen Krystalle, die aber weniger regelmässig und mehr verworren zu sein pflegen. Wird die saure Lösung in der Wärme abgedampft, so gesteht sie beim Erkalten zu einer Masse. Will man sie dann regelmässig krystallisirt haben, so muss sie wieder aufgelöst, und mit der Vorsicht, sie nicht zu weit verdunsten zu lassen, concentrirt werden.

Die erhaltenen Krystalle sind wasserhaltige Jodsäure. Ob sie in der Wärme Wasser verlieren, ist nicht untersucht. Die in der Wärme eingetrocknete Säure kann durch stärkeres Erhitzen nicht sublimirt werden. Sie schmilzt, geräth in's Kochen und zersetzt sich in Sauerstoffgas und Joddampf. War sie rein, so hinterlässt sie dabei keinen Rückstand.

Die Jodsäure ist im Wasser sehr leicht löslich; auch zerfliesst sie in feuchter Luft, in trockener bleibt sie unverändert. Ihre Lösung röthet zuerst und bleicht dann das Lackmuspapier, verwandelt überhaupt die meisten Pflanzenfarben in Blassgelb. Sie oxydirt alle Metalle, mit welchen man diess versucht hat, nur Gold und Platin ausgenommen. Ihre concentrirte Auflösung hat einen schwachen, etwas jodartigen Geruch, den man besonders über der Mündung einer mit dieser Säure gefüllten Flasche bemerkt.

In trockener Form mit brennbaren Körpern, z. B. Kohle, Schwefel, Harz, Zucker etc., gemengt und erhitzt, detonirt sie damit.

Ueber das Verhalten der Jodsäure zu andern Säuren sind die Angaben nicht übereinstimmend gewesen. Nach Davy besitzt sie eine so grosse Neigung, sich mit andern

Säuren zu verbinden, dass man sie durch Zersetzung eines jodsauren Salzes mit einer anderen Säure nicht rein erhalten soll. Serullas dagegen erklärt, wenigstens in Beziehung auf die Schwefelsäure, diese Angaben Davy's für einen Irrthum, der sich darauf gründe, dass concentrirte Auflösungen anderer Säuren, in eine concentrirte Lösung von Jodsäure getropft, die letztere daraus verdrängen und einen körnigen Niederschlag von Jodsäure veranlassen. Indessen, da im Allgemeinen Humphry Davy's Angaben grosses Vertrauen verdienen, und da er bei den angeblich von ihm hervorgebrachten Verbindungen von Jodsäure mit anderen Säuren Eigenschaften gefunden hat, welche der reinen Jodsäure nicht zukommen, so halte ich Davy's Angaben durch die anderen Erfahrungen für noch nicht widerlegt, und führe sie darum hier noch in der Kürze an:

Tropft man concentrirte Schwefelsäure in eine warme concentrirte Auflösung von Jodsäure, so fällt ein weisser Körper zu Boden, der aus Schwefelsäure und Jodsäure besteht. Wird die Flüssigkeit hierauf erhitzt, so schmilzt die Verbindung und krystallisirt nachher beim Erkalten in blassgelben Krystallen. Nimmt man diese Krystalle heraus und erhitzt sie für sich allein, so schmelzen sie sehr leicht und sublimiren, ohne zerlegt zu werden, ungeachtet dazu eben so viel Hitze erfordert wird, als zur Zersetzung der Jodsäure selbst. Wenn man sie indessen einer allzu strengen Hitze aussetzt, so erleiden sie eine theilweise Zersetzung, und entwickeln ein Gemisch von Jodgas und Sauerstoffgas; wasserhaltige Schwefelsäure aber bleibt zurück.

Mit Salpetersäure, die in eine warme concentrirte Auflösung von Jodsäure gegossen wird, vereinigt sich die letztere und schiesst beim Erkalten in farblosen rhomboëdrischen Tafeln an. Diese Doppelsäure enthält Wasser; wenn daher die Krystalle erhitzt werden, sublimiren sie sich nur zum Theil, der Rückstand wird zerlegt und giebt Jod, Sauerstoff und wasserhaltige Salpetersäure.

Mit der Phosphorsäure giebt sie eine feste, gelbe, krystallinische, wasserhaltige Verbindung, welche unverändert sublimirt werden kann. Von der flüssigen phosphorigen Säure wird die Jodsäure aufgelöst; beim Erwärmen der Auflösung

schlägt sich aber Jod nieder, und es wird eine Verbindung von Jodsäure und Phosphorsäure gebildet.

Mit Borsäure giebt sie eine leichtlösliche Verbindung, die nicht krystallisirbar ist, nach der Abdunstung zur Trockenheit eine weisse Farbe hat, und zu ihrer Zersetzung eine höhere Temperatur, als die Jodsäure allein, erfordert.

Wenn die Jodsäure in Pflanzensäuren aufgelöst wird, fangen diese nach einer Weile an durch sie zerlegt zu werden, indem Kohlensäuregas mit Brausen entweicht und Jod gefällt wird.

Die Jodsäure besteht aus 2 Volumen Jodgas und 5 Volumen Sauerstoffgas, oder dem Gewicht nach in hundert Theilen aus 75,96 Th. Jod und 24,04 Th. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt oder 4,8. Ihr Atom wird durch $\ddot{\dot{I}}$ ausgedrückt und wiegt 2079,5. Ihre Salze liefern beim Glühen Sauerstoffgas und verwandeln sich in Jodmetalle.

Nach der Angabe von Sementini soll man eine jodige Säure erhalten durch Destillation eines innigen Gemenges von Jod und chlorsaurem Kali. Die übergehende, dunkelgelbe Flüssigkeit, die angebliche jodige Säure, ist aber, wie Wöhler gezeigt hat, nichts Anderes als das schon oben beschriebene Chlorjod, welches in diesem Falle dadurch entsteht, dass sich ein Theil des Jods auf Kosten der Chlorsäure in Jodsäure verwandelt, die mit Kali verbunden in der Retorte bleibt. Später gab Sementini an, dass, wenn ein Gemenge von Jodgas und Sauerstoffgas durch ein schwachglühendes Rohr getrieben werde, sich beide zu einer gelben, weichen, durchsichtigen Substanz vereinigen, die er Jodoxyd nennt. Durch Erhitzen in Sauerstoffgas, soll sie dasselbe absorbiren und sich in liquide jodige Säure verwandeln. Neuerlich äussert jedoch derselbe, dass zwar auf diese Weise zuweilen jodige Säure erhalten werde, dass aber die so gebildete Substanz gewöhnlich Jodoxyd sei. Zur Darstellung desselben giebt er noch eine andere Methode an, darin bestehend, dass man wasserfreies Bariumsuperoxyd (dessen schon beim Wasserstoffsuperoxyd Erwähnung geschah) mit Jod vermischt und in einer Retorte destillirt. Hierbei geht zuerst etwas Jod über, und dann kommt ein gelbes Gas, welches sich zu einem bernsteingelben, dickflüssigen Liqui-

dum condensirt, welches zum Abfliessen aus dem Retortenhals zuweilen erwärmt werden muss. Selbst mit wasserfreier Baryterde und Jod soll dieselbe Verbindung erhalten werden.

Das Jodoxyd lässt sich nicht mit Jod vermischen; in Alkohol und Wasser ist es mit gelber Farbe löslich. Sowohl Phosphor, als Kalium, damit in Berührung gebracht, entzünden sich damit. Nach Sementini soll sich aus diesem Jodoxyd und Sauerstoffgas unmittelbar jodige Säure bilden lassen. — Diese Angaben bedürfen noch einer näheren Prüfung.

In dem Abschnitt von den Salzen werde ich noch ein von Mitscherlich entdecktes Salz anführen, welches derselbe jodigsaures Natron genannt hat, welches aber, im Fall es nicht eher ein Doppelsalz von jodsaurem Natron und Jodnatrium ist, aus denen es sich unmittelbar zusammensetzen, und in die es sich auch wieder zerlegen lässt, eine Verbindung von Jod mit weniger Sauerstoff enthält, als wie der angenommenen Zusammensetzung der chlorigen Säure, nämlich 2 At. Radikal und 3 At. Sauerstoff, entspricht, und welches aus 2 Atomen Jod und 2 Atomen Sauerstoff bestehen würde, $= \ddot{I}$.

VII. Säuren und Oxyd des Kohlenstoffs.

1. Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist sowohl in freiem, gasförmigen, als auch in gebundenem Zustand in der Natur sehr verbreitet. Von den Vulkanen wird sie in grosser Menge erzeugt, und selbst nach Jahrtausenden nach dem Verlöschen derselben fährt sie fort, sich in solchen Gegenden aus Spalten zu entbinden. Auch sind die meisten Quellwasser, die in diesen Gegenden entspringen, sowie überhaupt alles in der Tiefe angesammelte Wasser, wo diese Säure durch die Spalten der Berge hervordringen kann, mit derselben imprägnirt. In gebundenem Zustande ist sie ein sehr häufiger Bestandtheil unsrer Erde, namentlich in Verbindung mit Kalkerde, welche damit die Gebirge von Urkalkstein, von Uebergangskalk, von Kreide, und die verschiedenen Lager des tertiären Kalksteins überhaupt ausmacht.

Bei gewöhnlichen Temperatur- und Druck-Graden kann

die Kohlensäure nicht in flüssiger oder fester Gestalt dargestellt werden, sondern erhält sich stets gasförmig. Da sie auch ein Produkt des Athmens der Thiere und der meisten Verbrennungen in der Luft ist, so macht dieses Gas auch einen Bestandtheil der Atmosphäre aus, wie schon oben erwähnt wurde.

Bei einem Drucke von 36 Atmosphären und bei 0° Temperatur kann sie, nach Faraday's Versuchen, zu einem farblosen Liquidum condensirt werden. Um liquide Kohlensäure zu erhalten, muss man sich sehr starker Röhren bedienen, welche so gebogen werden, dass man zuerst kohlensaures Ammoniak und dann concentrirte Schwefelsäure so einbringen kann, dass sie anfangs nicht mit einander in Berührung kommen. Hierauf wird das noch offene Ende der Röhre zugeschmolzen, und nachdem es erkaltet ist, dreht man die Röhre so, dass die Säure auf das Salz hinunterfliesst. Wenn die Einwirkung aufgehört hat, so wird das zuletzt zugeschmolzene Ende künstlich abgekühlt, und die Kohlensäure destillirt nun in dasselbe über. Sie gehört zu den am schwersten coërcibeln Gasen, erfordert die grösste Vorsicht, und zertrümmert meistens die Röhren. Versucht man, eine Röhre, worin sie condensirt ist, abzubrechen, so zerspringt sie mit Explosion in tausend Stücke. — Nach Neumann soll das Kohlensäuregas bei einem etwas geringeren Druck condensirbar sein, wenn Wasser gegenwärtig ist.

Vermittelst einer Druckpumpe, womit man einen Druck von wenigstens 36 Atmosphären hervorbringen kann, lässt sich in hinlänglich starken Gefässen und bei 0° Temperatur, die Kohlensäure in jeder beliebigen Menge in liquider Form darstellen. Durch künstliche Kälte hat man diese Säure noch nicht in feste Form versetzen können. — Die liquide Säure ist farblos, klar, sehr dünn und leicht fliessend; sie bricht das Licht weniger als Wasser.

Um gasförmige Kohlensäure zu erhalten, zersetzt man kohlensaure Kalkerde vermittelst verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Die erstere Methode ist die wohlfeilste; da aber die entstehende schwefelsaure Kalkerde unlöslich ist, so ist ein, weiter unten beschriebener, besonderer Apparat zum Umrühren des Gemisches erforderlich. Die Anwendung der Salpetersäure ist viel bequemer; man bedient sich dazu des-

selben Apparats, wie zur Entwickelung des Wasserstoffgases. In die Flasche bringt man kohlensauren Kalk in Stücken (Marmor- oder Kreide-Stücke), giesst Wasser darauf, und fügt alsdann nach und nach die Salpetersäure hinzu, so oft sich jedesmal die Gasentwickelung zu vermindern anfängt. Auch kann man verdünnte Chlorwasserstoffsäure anwenden. Die Salpetersäure muss zuvor durch Kochen von salpetriger Säure befreit gewesen sein, welche sonst das Kohlensäuregas verunreinigen würde. Eine ähnliche Verunreinigung entsteht bei Anwendung einer zu concentrirten Chlorwasserstoffsäure. Kreide und überhaupt die secundären Kalksteinarten liefern stets ein Kohlensäuregas, welches einen fremden Geruch besitzt. Nur aus Urkalk und Marmor ist man sicher, ein völlig reines Gas zu bekommen.

Da das Kohlensäuregas in Wasser löslich ist, so muss es, wenn man nichts daran verlieren will, über Quecksilber aufgefangen werden. Da sich inzwischen das Wasser, worüber man das Gas auffängt, bald mit demselben gesättigt hat, so lässt es sich alsdann eben so gut, als über Quecksilber, über solchem Wasser aufsammeln.

Das Kohlensäuregas ist farblos; es ist beträchtlich schwerer, als die atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht beträgt nach meiner und Dulong's Wägung 1,524, nach de Saussure's 1,5269, und nach Biot's 1,51961. Seine absolute Strahlenbrechung ist = 0,000899573, und die relative = 1,00476. Seine specifische Wärme beträgt 1,2583; mit einem gleichen Gewichte Luft verglichen: 0,828, und mit gleichem Gewichte Wasser: 0,221.

Das kohlensaure Gas hat einen säuerlichen Geruch, gerade wie gährendes Bier, aus welchem es sich in grosser Menge entwickelt, einen säuerlichen und etwas zusammenziehenden Geschmack, und röthet die blaue Farbe des Lackmus; doch verschwindet diese Röthe wieder, so wie das Gas verfliegt. Es verlöscht das Feuer und erstickt die Thiere. Weil es schwerer als die Luft ist, kann man Kohlensäuregas aus einem Gefäss mit weiter Oeffnung in ein anderes füllen. Sperrt man ein kleines Thier, z. B. eine Maus, in ein gläsernes Gefäss, und giesst aus einem andern Gefäss Kohlensäuregas hinein, so erstickt das Thier von dem herabfliessenden Gase und stirbt unter Zuckungen; oder wenn

man es über ein brennendes Licht giesst, so verlischt dieses, so dass der Docht völlig zu glühen aufhört. — Man darf sich indessen nicht vorstellen, dass das Kohlensäuregas bei diesen Versuchen wie Wasser in Oel fällt; vielmehr vermengt es sich sehr schnell mit der Luft, so dass der Versuch gänzlich misslingt, wenn man es aus einer Flasche oder Bouteille herausgiesst. Es findet sich an manchen Orten in unterirdischen Höhlen, und dringt bisweilen in Grubenbauen hervor, wo es die Arbeiter tödtet und ihre Lichter auslöscht. Dessen ungeachtet kann die atmosphärische Luft bis auf $\frac{1}{20}$ ihres Volumens Kohlensäuregas enthalten, ohne schädlich zu werden, und man will eine solche Luft sogar bisweilen in der Lungensucht für zuträglich gefunden haben.

In der Glühhitze wird das Kohlensäuregas sowohl von Kohle als von anderen brennbaren Körpern in Kohlenoxydgas verwandelt. Leitet man elektrische Funken durch das Kohlensäuregas, so wird sein Volumen vergrössert, und das Gas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas zerlegt; doch geht diess nur bis zu einem gewissen Grad. Lässt man nun die unzerlegt gebliebene Kohlensäure von Kalkwasser einsaugen, und leitet sodann einen elektrischen Funken durch den Rückstand, so verbrennt dieser mit Explosion, und es wird von Neuem Kohlensäure gebildet. Leitet man Dämpfe von Phosphor durch glühenden kohlensauren Kalk, so wird die Kohlensäure zersetzt; der Phosphor verbindet sich mit ihrem Sauerstoffe zu Phosphorsäure, und die Kohle wird reducirt und bleibt in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück, sobald der phosphorsaure Kalk aufgelöst wird.

Wegen ihrer Flüchtigkeit und schwächeren Verwandtschaftsgrade wird die Kohlensäure von den meisten anderen Säuren ausgetrieben. Sie entweicht dabei in Gasgestalt, und wenn sie aus einer Flüssigkeit ausgetrieben wird, so entsteht durch die unendlich vielen kleinen Luftblasen, welche aufsteigen und auf der Oberfläche zerspringen, ein Aufbrausen. Geschieht die Entwickelung des kohlensauren Gases langsam und an freier Luft, so dunstet es ohne Brausen von der Oberfläche ab. Das stärkste Brausen geht übrigens immer von den Wänden des Gefässes, oder von festen, besonders fein zertheilten und eckigen Körpern aus, die sich in der Flüssigkeit befinden, und überhaupt wird es durch Umrühren und

Schütteln vermehrt, und es findet in diesem Falle ganz dasselbe statt, was ich zuvor beim Kochen über das leichtere Entweichen des Wassergases, in Berührung mit fremden und vorzüglich mit pulverförmigen Körpern, anführte.

Das Kohlensäuregas wird vom Wasser bis zum 1,06fachen vom Volumen des letztern aufgenommen, allein dasselbe Volumen kann bei niedriger Temperatur und bei vermehrtem Drucke eine weit grössere Menge Kohlensäure enthalten, als bei der gewöhnlichen Mitteltemperatur der Luft und bei mittlerem Barometerstande, und daher kann man das Wasser mit seinem 2- und 3fachen Volumen an Kohlensäuregas verbinden, wenn es bei + 16° und 25 Zoll Barometerhöhe gemessen ist.

Das Wasser lässt sich mit Kohlensäuregas, in einem von J. G. Gahn erfundenen Apparat, auf folgende Weise verbinden. Auf eine 200 bis 300 Cubikzoll fassende Flasche mit zwei Oeffnungen (Fig. 2. Taf. III.), wovon die eine a b etwas weit sein muss, wird ein Trichter (Fig. 3.) hineingesteckt, und mittelst eines Kautschuckbeutels daran befestiget, welcher unten abgeschnitten und luftdicht an den Hals der Flasche angebunden, oben aber mit seiner kleineren, flaschenähnlichen Oeffnung in einer schmalen Verengerung unterhalb des Trichters festgebunden wird. In die andere Oeffnung wird ein guter Kork eingesetzt, in welchen man vorher ein gekrümmtes Glasrohr eingepasst hat. Das Ganze ist angeordnet, wie Fig. 4. es zeigt. Diese Röhre wird aus zwei oder mehreren anderen zusammengefügt, und zwar mittelst kleiner Kautschuckbeutel, die an beiden Enden offen sind, und worin die Röhren eingeschoben und luftdicht festgebunden werden. In den Trichter wird ein haltbares hölzernes Stäbchen hineingesteckt, welches bis auf den Boden der Flasche reicht. Dieser Apparat dient zur Entwickelung der Säure.

Mit dem Wasser wird sie in einem kupfernen Kessel (Fig. 5 A.) verbunden, welcher inwendig gut verzinnt sein muss. Im Boden dieses Kessels ist ein Loch, in welches eine Kupfertute, B, von 6 bis 8 Linien Durchmesser und 2 Zoll Länge, eingelöthet wird. In diese Tute wird ein guter Kork eingepasst, der erst in geschmolzenes Wachs eingetaucht und dann mit einem Schlägel hinein getrieben wird. In den Kork macht man vorher ein Loch, durch welches man den Schaft einer eisernen Gabel (Fig. 6.) durchsteckt, der mit etwas

etwas Talg eingeschmiert werden und streng hineingehen muss, so dass er vollkommen wasserdicht schliesst. Auf die Zinken der Gabel a b, die sich im Kessel befinden, wird eine Schwinge e von verzinntem Kupferblech aufgesetzt. Bei d wird eine kleine Metallscheibe angesteckt, die unten ausserhalb des Kessels zu stehen kommt und durch eine kleine Schraubenmutter fest gehalten wird. Diess alles wird wie in Fig. 5. zusammengesetzt.

Der Kessel wird auf ein hölzernes Gestelle (Fig. 7. d d d d) gesetzt, auf welchem man mit Hülfe einer Schnur, die um ein grosses Rad (c c c) geführt wird, die kleine Scheibe f unter dem Boden des Kessels so in Bewegung setzen kann, dass die Schwinge im Kessel mit Heftigkeit umgedreht wird. Bei a a sind Bänder angebracht, damit der Apparat, wenn er nicht gebraucht wird, zusammengelegt werden kann und weniger Platz einnimmt. Bei b ist eine Schraube, mittelst deren man das grosse Rad dem Kessel nähern oder es von ihm entfernen, und dadurch die Schnur anspannen oder schlaffer machen kann. Fig. 5 C stellt eine Glocke von verzinntem Kupferblech*) vor, die gleiche Höhe mit dem Kessel, aber einen etwas geringeren Durchmesser hat, damit man sie in denselben hineinlassen kann. Ihr Boden ist in a b, und bei d e ist sie offen. Sie muss so eingepasst werden, dass beim Einsetzen derselben in den Kessel ihr Boden a b ein oder ein paar Linien unter die Oberfläche des Wassers zu stehen kommt. Der obere Kranz der Glocke, a f c b, dient theils zur Unterstützung des gebogenen Rohrs c b, durch welches das Gas unter die Glocke geleitet werden soll, und welches sonst leicht abgebrochen werden könnte, und auch um zu verhindern, dass das Wasser, indem die Glocke beim Umschwingen des Wassers tiefer in dasselbe hineinreicht, nicht über den Boden der Glocke fliesse, und, durch Berührung einer grossen Wasserfläche mit der Luft, wieder einen Theil seines aufgenommenen kohlensauren Gases verliere.

Soll nun Wasser mit kohlensaurem Gase verbunden werden, so giesst man so viel, mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichts zerstossenem Eise gemengtes Wasser in den Kessel, bis es den

*) Sie kann auch aus verzinntem Eisenblech bestehen; doch erhält man dann niemals ein vollkommen eisenfreies kohlensaures Wasser.

cylindrischen Theil desselben füllt. Hierauf wird die Glocke so in den Kessel eingesenkt, dass sie völlig vom Wasser angefüllt wird. Die Gasentwickelungsflasche Fig. 2. füllt man zum vierten Theil mit fein gepulvertem Bergkalk oder Marmor, und giesst durch den Trichter Schwefelsäure darauf, welche vorher mit 6- bis 8mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Die Schwefelsäure verbindet sich dabei mit der Kalkerde zu Gyps und treibt die Kohlensäure aus, welche mit Brausen in Gasgestalt fortgeht. Das Gas, welches zuerst entwickelt wird, führt die atmosphärische Luft der Flasche mit sich, und wird nicht aufgefangen; dann aber wird das freie Ende des Ableitungsrohres mittelst eines Korks in der Oeffnung des Rohres c b an der Glocke Fig. 5 C auf dieselbe Weise, wie an der Flasche, befestiget. Die Schwefelsäure wird dann in kleinen Portionen durch den Trichter zugesetzt (aus welchem kein Gas entweichen kann, weil seine untere Oeffnung am Boden der Flasche durch die flüssige Masse bedeckt ist) und dabei das Gemenge mit Hülfe des Holzstäbchens und des beweglichen Trichters fleissig umgerührt, damit die Säure gleichförmig auf den kohlensauren Kalk wirken kann. Es ist gut, das Kohlensäuregas durch eine besondere, mit Wasser gefüllte Mittelflasche streichen zu lassen, worin das Wasser die Theile von Schwefelsäure und Gyps zurückbehält, welche beim Aufbrausen mit dem Kohlensäuregas mechanisch aus der Entwickelungsflasche mit fortgerissen werden, und worauf also das Gas reiner in die Glocke gelangt. In dem Maasse, wie das Gas sich entwickelt, steigt die Glocke in die Höhe, und sobald sie sich so weit erhoben hat, dass ihr unterer Rand nur etwa $\frac{1}{2}$ Zoll noch unter dem Wasser steht, fängt man an, das Rad zu drehen, wodurch die Schwinge im Kessel in Bewegung gesetzt und das Wasser so umgerührt wird, dass es der Berührung des Gases stets eine neue Oberfläche darbietet. Das Eis kühlt dasselbe bis 0°, oder einige Grad darüber, ab, vermindert dadurch das Volumen des im Wasser aufgenommenen Gases und bewirkt daher, dass das Wasser eine grössere Menge Kohlensäure aufnehmen kann. Während des Umdrehens sinkt die Glocke, theils durch die Absorption des Gases, theils durch die Centralbewegung des Wassers, wodurch dieses nach dem oberen Rande des Kessels getrieben wird, daher

dieser auch, wie Fig. 5 A zeigt, eingebogen sein muss, um dem Ueberlaufen des Wassers vorzubeugen.

Ein Hebel mit einer Schnur, welche an der Glocke C befestigt ist, dient dazu, theils die Glocke zurückzuhalten und dadurch das Uebertreten des Wassers über die Seitenwände während des Drehens zu verhindern, theils die Glocke bei ihrem Aufsteigen während der Gasentwickelung aufrecht zu erhalten, zu welchem Behufe der Hebel am andern Ende auch mit einem kleinen Gewichte versehen wird. Sinkt die Glocke nicht mehr, so hört man auf zu drehen und lässt die uneingesaugt zurückgebliebene Luft heraus, die aus Kohlensäuregas und atmosphärischer Luft, welche aus dem Wasser und Apparate herrührt, besteht.

Hierauf wird mehr Gas durch Schwefelsäure entwickelt, die Glocke von Neuem emporgetrieben, und das Wasser in Bewegung gesetzt, und diess alles 4- bis 5mal wiederholt, jedesmal aber die nicht eingesogene Luft sorgfältig herausgelassen. Wenn endlich nach langem Drehen die Glocke nicht mehr sinken will und noch zur Hälfte oder $\frac{2}{3}$ mit Gas gefüllt ist, so ist das Wasser gesättigt und enthält, wenn alle Fugen luftdicht verschlossen waren*), und die Operation mit gehöriger Umsicht bewerkstelligt wurde, ein gleiches Volumen Gas, sowohl beim Frostpunkte, als bei dem Wärmegrade gemessen, welchen das Wasser angenommen hat. Das Wasser wird nun auf kalte Flaschen gefüllt, die, wenn man das Wasser mit seinem vollen Gasgehalte haben will, vorher mit kohlensaurem Gase gefüllt werden müssen, weil sonst beim Abfüllen ein Theil davon verdunstet. Diess ist indessen so unbedeutend, dass man keine Rücksicht darauf zu nehmen braucht, wenn die Bereitung im Grossen geschieht.

---

*) Wenn die Fugen nicht dicht schliessen, so dringt während des Umdrehens der Schwinge Luft ein, darum, weil das Kohlensäuregas in der Glocke verdünnt ist, indem man dieselbe, um das Herauswerfen des Wassers durch die Centrifugal-Bewegung zu verhüten, emporhält. Aber sobald das Kohlensäuregas mit Luft vermischt ist, kann das Wasser nie völlig mit Kohlensäure gesättigt werden, obgleich die Glocke während der Bewegung des Wassers nicht weiter sinkt. Auch durch den Trichter kann auf diese Weise Luft eingesogen werden, wenn das in der Flasche enthaltene Gypsgemenge zu dünn ist.

Beim Abzapfen des Wassers aus dem Apparate auf Bouteillen muss man sich eines etwas weiten Hahnes bedienen, damit das Wasser schnell auslaufe, und er muss zugleich so verlängert sein, dass er bis auf den Boden der Bouteillen reiche, weil man dadurch dem durch die heftige Bewegung des Wassers entstehenden Verluste an Gas zuvorkommen kann, welcher nothwendig eintrifft, wenn man das Wasser längs der innern Seite der Bouteillen rinnen oder in einem Strahle mitten auf den Boden derselben stürzen lässt. — Uebrigens verweise ich hierbei auf die, über die Mischung der Gase mit Wasser S. 435. Th. 1. vorgetragenen Lehrsätze, aus welchen man die Nothwendigkeit ersehen wird, dass das Kohlensäuregas, hauptsächlich bei den letzten Umdrehungen, vollkommen rein sein muss.

Das mit Kohlensäuregas gesättigte Wasser hat einen angenehmen, stechenden und schwach säuerlichen Geschmack, röthet das Lackmuspapier, fällt das Kalkwasser, und giebt alle seine Kohlensäure beim Kochen oder unter der Luftpumpe wieder von sich. Sein specifisches Gewicht ist 1,0015. Man nennt es gewöhnlich kohlensaures Wasser. Ein solches bei 0^{0} bereitetes Wasser, welches in einer gut verkorkten Flasche bis zu $+10^{0}$ erwärmt wird, giebt beim Oeffnen des Korkes einen Theil seiner Kohlensäure mit Aufbrausen von sich. Lässt man es gefrieren, so wird die Kohlensäure in dem nicht gefrorenen Theile concentrirt, bis endlich auch dieser gefriert, wo sie dann in Gasgestalt entweicht und das Gefäss zersprengt. Ein schwach kohlensaures Wasser kann gefrieren und sein Kohlensäuregas behalten, wenn das Gefäss aushält. Verschiedene Metalle, besonders das Eisen, werden im kohlensauren Wasser, auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser, in geringer Menge aufgelöst.

Das mit Kohlensäuregas gesättigte Wasser ist zum Trinken angenehmer und löscht den Durst besser, als reines Wasser. Auch wird es zu diesem Zweck künstlich bereitet und als Getränk verkauft, ganz besonders in England. Bramah hat eine eigene Druckpumpe erfunden, wodurch er vermittelst eines starken Druckes das Wasser mit seinem mehrfachen Volumen Kohlensäuregas imprägniren kann, und vermittelst einer besondern Verkorkungs-Einrichtung bewirkt er, dass sich dasselbe auch während des Füllens auf Flaschen

und der Verkorkung derselben so reich an Gas erhalte. Beim Oeffnen einer solchen Flasche wird ein Theil des Gases unter gelinder Explosion ausgestossen, und während dieses Aufbrausens wird das Wasser getrunken.

In mehreren Ländern Europens, vorzüglich in Deutschland, kommen natürliche kohlensaure Wasser vor, die ausserdem kohlensaures Alkali, kohlensaure Erden, kohlensaures Eisen oder Mangan, und mehrere andere fremde Salze enthalten. Solche Quellwasser findet man zu Pyrmont, Fachingen, Selters und, wie oben bemerkt worden ist, auf mehreren solchen Stellen, wo Ueberreste von alten verloschenen Vulkanen sich befinden. Wenn man zu dem künstlich bereiteten kohlensauren Wasser die Salze, die in jenen natürlichen enthalten sind, in gleichen Verhältnissen zusetzt, so erhält man künstliche Mineralwasser, die an Güte und Heilkraft den natürlichen vollkommen gleich kommen. Die natürlichen kohlensauren Wasser behalten in offnen Gefässen ihren Kohlensäuregehalt viel länger, als die mit der Bramah'schen Druckpumpe künstlich bereiteten, von welchen das Gas nach wenigen Minuten fast ganz abgedunstet ist. Diess hat zu dem Schluss Veranlassung gegeben, dass die in dem Inneren der Erde zwischen Kohlensäure und Wasser vor sich gehende Vereinigung eine viel innigere sei, als sich durch Kunst, selbst mit Hülfe des stärksten Drucks, bewirken lasse; ein Grund, auf welchen oft vorurtheilsvolle Aerzte ihre Behauptung zu stützen suchen, dass die kohlensäurehaltigen Quellwasser eine viel grössere Heilkraft besässen, als die künstlich bereiteten Mineralwasser. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist indessen eine ganz andere. Das vermittelst Bramah's Apparat in das Wasser eingepresste Kohlensäuregas ist, in Folge der bei dieser Bereitungsmethode angewandten geringeren Sorgfalt, mit sehr viel atmosphärischer Luft vermischt, welche mit dem Kohlensäuregas in das Wasser eingepresst wird, und in welcher nun, indem sie bei Aufhörung des Drucks entweicht, das Kohlensäuregas sogleich abdunstet, gerade so, wie wenn das Wasser mit einer einzigen, weit weniger als das Kohlensäuregas löslichen Gasart imprägnirt gewesen wäre, wie ich schon bei Abhandlung der Löslichkeit der Gase in Wasser gezeigt habe. In dem Gahn'schen Apparat dagegen bleibt das Kohlensäuregas fast

ganz von atmosphärischer Luft befreit, und die darin bereiteten Wasser behalten ihren Gasgehalt eben so lange, wie die natürlichen. Dasselbe wird ohne allen Zweifel auch mit den in Bramah's Apparat bereiteten der Fall sein, sobald man dabei ein luftfreies Kohlensäuregas einpresst.

Geistige Getränke, die beim Ausgiessen schäumen, enthalten Kohlensäure, welche mit langsamen Aufbrausen entweicht. Von dieser Art sind Bouteillenbier, Ale, der Champagnerwein u. m. a. In dieser ist die Kohlensäure durch Gährung gebildet worden und wird durch die verkorkte Flasche in der Flüssigkeit zurückgehalten. Diese Getränke brausen und schäumen noch stärker, wenn man sie mit Zucker mengt, und diess rührt theils von der Luft her, welche in den Zwischenräumen des Zuckers enthalten ist, und worin die Kohlensäure abdunstet, theils von der Neigung des Gases, auf der Oberfläche eingelegter fester Körper ihre Gasgestalt wieder anzunehmen.

Das Aufbrausen, welches durch das Entweichen der Kohlensäure verursacht wird, wurde von den Alten Effervescentia genannt, und unter die wichtigsten Erscheinungen gerechnet. Black zeigte, dass es von der Entwickelung einer Luftart herrühre, welche er fixe Luft nannte, weil er fand, dass sie in verschiedenen Körpern in fester Gestalt vorhanden sei. Bergman bewies, dass diese Luft eine gasförmige Säure sei, und gab ihr den Namen Luftsäure. Er erfand die Art und Weise, sie mit dem Wasser zu verbinden, und bestimmte grösstentheils ihr Verhalten zu den Alkalien, Erden und Metallen.

Die Kohlensäure besteht, nach Saussure's Versuchen, aus 27,36 Theilen Kohlenstoff und 72,64 Theilen Sauerstoff. Wenn sich das Sauerstoffgas in Kohlensäuregas umwandelt, verändert es seinen Umfang nicht. Ein Volumen Kohlensäuregas enthält also ein dem seinigen gleiches Volumen Sauerstoffgas. Daher kann man auch die Zusammensetzung der Kohlensäure aus ihrem specifischen Gewicht berechnen; dann was sie mehr wiegt als Sauerstoffgas, muss Kohlenstoff sein. Hiernach berechnet, enthält diese Säure 72,35 Theile Sauerstoff, oder, um sich in Kohlensäure zu verwandeln, nehmen 100 Th. Kohlenstoff 261,66 Th. Sauerstoff auf. Wie viel diess dem Volumen nach ausmacht, ist nicht möglich mit Sicherheit zu

bestimmen. Einige nehmen an, es sei von jedem Element ein Volumen, welche sich zur Hälfte verdichtet haben. Wir werden hier, aus Gründen, die ich bei der Lehre von den chemischen Proportionen entwickeln werde, der Ansicht den Vorzug geben, dass das Kohlensäuregas aus 1 Volumen Kohlenstoffgas und 2 Volumen Sauerstoffgas besteht, und dass sich diese drei Volumen bei ihrer Vereinigung zu 2 Vol. verdichtet haben.

Wir nehmen daher an, dass das Atom der Kohlensäure aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff besteht. Es wird durch Ċ repräsentirt. Sein Gewicht ist 276,438. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist 36,175, d. h. sie enthält 2mal so viel Sauerstoff, als die Basis, durch welche sie neutralisirt wird.

2. Oxalsäure. (Kleesäure.)

Diese Säure wurde von Scheele entdeckt. Sie wird theils von der Natur in manchen Pflanzen gebildet, theils kann sie durch Kunst hervorgebracht werden, wenn man thierische oder vegetabilische Stoffe mit verdünnter Salpetersäure kocht. In der Natur kommt sie theils frei vor, wie in den Haaren der Kichererbse (*Cicer arietinum*), aus welchen sie nach und nach heraus sickert, wenn die Spitzen derselben abgeschnitten worden sind; theils findet sie sich mit Kali zu einem sauren Salze verbunden, wie im Sauerklee (*Oxalis Acetosella*). Dieses Salz schiesst nach und nach aus dem Safte des Sauerklees bei gehöriger Abdunstung an, und wird Sauerkleesalz, *Sal Acetosellae*, genannt. Die Säure wird auf die Weise daraus geschieden, dass man das Salz in warmen Wasser auflöst und mit einer Lösung von kohlensaurem Kali so lange mischt, als noch ein Aufbrausen entsteht, d. h. bis dass die freie Säure des Salzes genau gesättigt ist. Man mischt sie dann mit einer Auflösung von Bleizucker (essigsaurem Blei) in Wasser so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Essigsäure verbindet sich dabei mit dem Kali des Kleesalzes, die Oxalsäure hingegen bildet mit dem Bleioxyde ein weisses, im Wasser unlösliches Salz, welches niederfällt. Das Gemenge wird dann filtrirt und das ungelöste Bleisalz auf dem Filtrum mit warmen Wasser gut ausgewaschen, und darauf auf Löschpapier getrocknet. 100 Th.

trocknes oxalsaures Bleioxyd werden hierauf mit 33 Theilen Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die vorher mit 10mal so viel Wasser verdünnt worden sind, übergossen, und damit 24 Stunden, unter fleissigem Umrühren, digerirt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Bleioxyde zu unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd, die Oxalsäure aber wird im Wasser aufgelöst, aus welchem man sie nachher durch Abdunsten krystallisirt erhalten kann. Sobald ein Theil der Säure krystallisirt ist, lässt man die rückständige Lösung zur ferneren Krystallisation abdampfen, und fährt damit fort, so lange noch etwas anschiessen will. Auf diese Weise erhält man die Säure vollkommen rein. Doch muss man sie immer auf Schwefelsäure prüfen, womit sie leicht verunreinigt sein kann, wenn bei Zerlegung des Bleisalzes das Verhältniss der Schwefelsäure nicht ganz genau beobachtet worden ist. Man tropft in eine kleine Menge Oxalsäure einen Tropfen Chlorbarium; macht dasselbe gar keinen Niederschlag, oder wird dieser durch Salpetersäure wieder aufgelöst, so war die Säure frei von Schwefelsäure. Im entgegengesetzten Falle muss sie mit etwas mehr oxalsaurem Bleioxyd digerirt werden. Eine andere Verunreinigung, welche man bei der im Handel vorkommenden Oxalsäure zu beachten hat, ist ein Gehalt von Basen, nämlich Kali oder Kalkerde. Um diess zu entdecken, verbrennt man eine kleine Menge Säure im Platintiegel. Enthielt die Säure Kali, so hinterlässt sie einen in Wasser löslichen und alkalisch reagirenden Rückstand; enthielt sie Kalkerde, so ist der Rückstand erdig und im Wasser unlöslich.

Am gewöhnlichsten bereitet man die Oxalsäure aus Zucker, welcher durch Salpetersäure zerlegt wird. Man löst 4 Theile Zucker in 24 Theilen Salpetersäure von 1,220 specifischem Gewicht auf, erhitzt die Lösung in einer Retorte, bis die Salpetersäure sich zu zerlegen anfängt, und erhält sie in dieser Temperatur, so lange noch Gas entwickelt wird. Der Zucker verliert einen Antheil Kohlenstoff, der von der Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt wird, die mit dem, aus der Salpetersäure zugleich entwickelten Stickoxydgas entweicht. Die übrigen Bestandtheile des Zuckers werden auf Kosten der Salpetersäure oxydirt und bilden ein Gemisch von Aepfelsäure und Oxalsäure, das von der Flüssigkeit auf-

gelöst erhalten wird. Sobald die Masse in der Retorte kein Gas mehr entwickelt, nimmt man sie vom Feuer und lässt sie erkalten, wobei die Oxalsäure allmählig krystallisirt, die Aepfelsäure aber in der Lösung zurückbleibt. Wenn die Krystalle herausgenommen sind, lässt man die Lösung von Neuem zur Krystallisation abdampfen, so lange noch etwas daraus anschiesst. Die dicke Mutterlauge, welche zuletzt zurückbleibt, hält man allgemein für Aepfelsäure, die jedoch von vieler Salpetersäure und etwas weniger Oxalsäure verunreinigt ist. Setzt man derselben noch 6 Theile Salpetersäure zu, so kann noch ein grosser Theil der Aepfelsäure durch nochmalige Digestion in Oxalsäure verwandelt werden. Die krystallisirte Säure ist jedoch nicht rein, sondern von der Mutterlauge bisweilen gelb gefärbt und enthält Salpetersäure; man lässt sie daher auf einer lauwarmen Stelle verwittern, wobei der grösste Theil Salpetersäure mit dem Krystallwasser entweicht. Dann löst man sie auf's Neue in Wasser auf und lässt sie krystallisiren. Diess muss noch ein oder ein paar Male wiederholt werden, wenn man über die Reinheit der Säure völlig sicher sein will. Geschieht diess nicht, so wird der Kork des Gefässes, worin man die Säure aufbewahrt, nach und nach angegriffen und gelb, wie von Salpetersäure. Vier Loth Zucker geben ungefähr $\frac{3}{4}$ Loth Oxalsäure. Holz, Leim, Seide, Haare und mehrere andere Pflanzen- und Thierstoffe geben noch mehr, aber unreinere Säure.

Die Krystalle der Oxalsäure sind zusammengehäufte Prismen, wenn die Säure rasch krystallisirt, und mehr oder weniger dicke Tafeln, wenn sie langsam entstehen. Sie verlieren in trockner Luft ihr Krystallwasser, zerfallen zu Mehl und wiegen nachher 0,28 weniger, als vorher. Die fatiscirte Säure enthält jedoch noch viel Wasser, und wenn sie mit ihrem 5fachen Gewichte fein geriebenen, frisch geglühten Bleioxyds gemengt und mit Wasser angerührt wird, so verbindet sich die Säure mit dem Bleioxyd und lässt ihr Wasser fahren, welches beim Eintrocknen der Masse verfliegt.

Man findet auf diese Weise, dass von 100 Theilen dazu angewandter Oxalsäure nicht ganz 58 Th. mit dem Bleioxyde sich verbinden, so dass etwas über 42 Theile derselben Wasser gewesen sind. Davon waren $\frac{2}{3}$ oder 28 Theile Krystallwasser und konnten ohne Zutritt eines fremden Oxyds da-

von entfernt werden; die übrigen 14 Th. hingegen liessen sich nicht davon trennen, ohne sie mit einem anderen oxydirten Körper auszuwechseln, zu welchem die Säure eine stärkere Verwandtschaft hatte.

Wir kennen desshalb eben so wenig eine wasserfreie Oxalsäure, wie eine wasserfreie Chlorsäure oder Salpetersäure, und die verwitterte Säure ist wasserhaltige Oxalsäure, welche 20 Procent Wasser enthält. Sie hat einen scharf sauren Geschmack und greift die Zähne an; 1 Gran davon, in $\frac{1}{2}$ Quart Wasser aufgelöst, röthet die Lackmustinktur bedeutend. Für sich selbst ist die Oxalsäure nicht flüchtig; wenn man sie aber in offenen Gefässen stark erhitzt, so bedeckt sich ihre äusserste Oberfläche mit einer dünnen Lage von feinen Krystallen, die aus sublimirter Oxalsäure ohne Krystallwasser bestehen, welches letztere sie aber bald wieder aus der Luft aufnehmen. Die Temperatur, wobei das Wasser wegzugehen anfängt, ist nach Turner, ungefähr + 130°; am schnellsten geschieht es bei + 180°, wobei aber zugleich viel Säure zersetzt wird. Die krystallisirte Säure schmilzt bei + 98°, und erhitzt man sie in einem verschlossenen Gefässe, z. B. in einer Retorte, so fängt sie bei + 116° an, zersetzt zu werden, und geräth bei + 155° in vollständiges Kochen. Dabei sublimirt sich keine unzersetzte Oxalsäure, sondern es destillirt ein saures Wasser über, welches, nach Gay-Lussac's Beobachtung, Ameisensäure enthält, die sich auf Kosten der Bestandtheile des Wassers und der Säure gebildet hat. Die Menge der Ameisensäure, in wasserfreiem Zustand berechnet, beträgt $\frac{1}{12}$ von der angewandten Oxalsäure, ebenfalls im wasserfreien Zustand berechnet. Zugleich geht eine grosse Menge Gas weg, welches in 11 Volumentheilen aus 6 Th. Kohlensäuregas und 5 Th. Kohlenoxydgas besteht. Brandöl erzeugt sich dabei nicht.

$11\frac{1}{2}$ Theile Oxalsäure erfordern 100 Theile Wasser von + 15° zu ihrer Lösung, und diese hat ein specifisches Gewicht von 1,045. Während des Auflösens zerspringen die Krystalle mit Knistern. Nach Turner lösen 100 Th. Wasser von + 10° Temp. 6,9 Th., und von + 12° Temp. 10,5 Th. wasserhaltige krystallisirte Oxalsäure auf. In kochendem Wasser löst sich die Säure in allen Verhältnissen, da sie schon bei + 98° in ihrem Krystallwasser schmilzt. Ist die

Oxalsäure von Salpetersäure verunreiniget, so löst sie sich in ihrem doppelten Gewichte Wasser. Eine gesättigte Lösung von Oxalsäure in Wasser äussert giftige Wirkungen, wenn sie innerlich genommen wird. Sie ist auch löslich in Alkohol. Bringt man die verwitterte Oxalsäure in Chlorgas, so absorbirt sie dasselbe, nach Döbereiner, und bildet damit eine weisse, feste Masse, welche von Wasser augenblicklich zersetzt wird, unter Bildung von Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure.

Die Oxalsäure hat mit den vegetabilischen Säuren eine so grosse Uebereinstimmung in allen ihren Eigenschaften, dass man sie, danach zu urtheilen, wohl für eine Säure mit zusammengesetztem Radikal halten möchte. Dieses ist aber nicht der Fall, sie enthält nur Sauerstoff und Kohlenstoff; wenn man aber zu ihrer Analogie mit den Kohlenwasserstoffsäuren auch ihren organischen Ursprung legt, so kann sie nur zu einer Klasse mit diesen Säuren gehören.

Bei einer Analyse der Oxalsäure, die ich mit grosser Sorgfalt anstellte, fand ich in ihr 33,222 Theile Kohlenstoff, 66,534 Theile Sauerstoff und nur 0,244 Theile, d. h. $\frac{1}{4}$ Procent, Wasserstoff. Und da es sich fand, dass der Kohlenstoff in dieser Säure übrigens mit $\frac{3}{4}$mal so viel Sauerstoff wie in der Kohlensäure verbunden war, so schien es mir, dass die Eigenschaften der Oxalsäure, als einer die Kohlensäure an Verwandtschaft sehr übertreffenden Säure, nur von einem zusammengesetzten Radikal zu erklären seien, wenn auch der Wasserstoffgehalt noch so gering wäre.

Dulong, der diesen Gegenstand ebenfalls untersuchte, hatte davon eine ganz andere Ansicht. Die fatiscirte Säure, die wir als wasserhaltige Oxalsäure betrachtet haben, sieht er als die wahre Oxalsäure an, in welcher Wasserstoff und Kohlensäure zu einer Art von Wasserstoffsäure verbunden sind. Die Kohlensäure nimmt darin die Stelle eines Salzbilders, z. B. des Chlors oder des Schwefels in der Chlorwasserstoffsäure oder in der Schwefelwasserstoffsäure ein. Diese Wasserstoffsäure wird von einigen Basen, z. B. von der Kalkerde, unzersetzt aufgenommen, und was wir für oxalsaure Kalkerde mit Krystallwasser ansehen, wäre nach dieser Ansicht die wasserfreie Verbindung der Kalkerde mit dieser Wasserstoffsäure. Andere Basen (welche oxalsaure Salze

ohne Krystallwasser bilden) werden von der Säure zerlegt, der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Sauerstoff der Basis zu Wasser, und es entsteht eine Verbindung von Kohlensäure mit dem metallischen Radikal, welche gar keinen Wasserstoff enthält. Ich werde bei den Salzen mehr von diesen Ansichten Dulong's anführen.

Wenn man nun dieses nach unserer gewöhnlichen Ansicht erklärt, so geht daraus hervor, dass was wir als die nicht darstellbare wasserfreie Oxalsäure betrachtet haben, eine Verbindung von Kohlenstoff mit $\frac{3}{4}$ so viel Sauerstoff wie in der Kohlensäure, und ohne allen Wasserstoff, sein muss. Da es selten möglich ist, zu einer Analyse so absolut wasserfreie Materialien anzuwenden, dass nicht eine dem von mir gefundenen unbedeutenden Wasserstoffgehalt der Oxalsäure entsprechende Menge Wasser zum Vorschein kommen könnte, so suchte ich mich auf eine andere Weise davon zu belehren. Van Mons hat entdeckt, dass, wenn man Oxalsäure zu einer Goldauflösung setzt und die Mischung erwärmt, Kohlensäuregas entbunden und Gold niedergeschlagen wird. Wenn ein bestimmtes Gewicht von Oxalsäure auf diese Weise von einer Goldauflösung zersetzt wird, so müsste auch der Wasserstoffgehalt derselben eine Portion Gold reduciren, und daraus würde folgen, dass die Oxalsäure, falls sie $\frac{1}{4}$ Procent Wasserstoff enthalten sollte, $\frac{1}{13}$ Gold mehr reduciren müsste, als wenn sie nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist. Aus diesen Versuchen ergab sich nun, dass die Menge von hergestelltem Gold genau mit dem Verhältniss übereinstimmte, dass die Oxalsäure keinen Wasserstoff enthält.

Die Oxalsäure besteht daher aus 2 Atomen Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff, oder, dem Gewichte nach, aus 66,24 Theilen Sauerstoff und 33,76 Theilen Kohlenstoff ohne Wasserstoff, oder 100 Th. Kohlenstoff sind darin verbunden mit 196,20 Th. Sauerstoff. — Ihr Atom wird mit $\ddot{C}$ bezeichnet und wiegt 452,875. Ihre Sättigungscapacität ist 22,08, oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Der Sauerstoff der Basis in den neutralen Salzen reicht also gerade hin, um mit der Oxalsäure Kohlensäure zu bilden.

Die Oxalsäure gehört zu den stärkeren Säuren; warum sie die sauerstoffreichere Kohlensäure so bedeutend an

Verwandtschaft übertrifft, können wir nicht erklären; wir sehen aber, dass es von den nämlichen Ursachen abhängen muss, welche unter den Produkten der unorganischen Natur Verbindungen der nämlichen Elemente, oft in unbedeutend abweichenden Verhältnissen, aber mit sehr verschiedenen Verwandtschaften begabt, hervorbringen. Ich werde bei der organischen Chemie ausführlicher davon sprechen.

Nach Döbereiner's Vorschlag sollte die Oxalsäure den Namen kohlige Säure, und nach Gay-Lussac's Vorschlag den Namen Unterkohlensäure bekommen. Allein es ist einleuchtend, dass die Kohlensäure, ihren chemischen Eigenschaften zufolge, in einem ganz anderen Verhältnisse zur Oxalsäure steht, als z. B. die Schwefelsäure zur schwefligen Säure oder Unterschwefelsäure, und die Phosphorsäure zur phosphorigen Säure. Ich kann daher dieser Umwechselung der Benennung nicht beipflichten.

Wenn man Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Metalloxyden, welche den Sauerstoff nur lose gebunden enthalten, einer höheren Temperatur aussetzt, so wird kohlensaures Gas entbunden, und das Metall bleibt reducirt zurück. Andere oxalsaure Salze geben ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, und die Basis bleibt entweder völlig oxydirt im reinen oder kohlensauren Zustande, oder auch auf eine niedrigere Oxydationsstufe reducirt, zurück.

Die oxalsauren Salze werden gewöhnlich auf dem Punkte, wo ihre Zerlegung beginnt, für einen Augenblick grau oder braun, und diess beweist, dass es selten möglich ist, Salze von beigemengten organischen Stoffen, ohne Beihülfe des Feuers, zu befreien, und dass es einer ganz unbedeutenden Spur davon bedarf, um jene Wirkung hervorzubringen.

Uebergiesst man krystallisirte Oxalsäure oder oxalsaure Salze mit concentrirter, am besten mit rauchender Schwefelsäure, so werden sie, nach Döbereiner, zerlegt, und bei Erwärmung des Gemenges wird Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas mit Brausen entwickelt. Die Ursache hiervon ist, dass die Oxalsäure nicht in unverbundenem Zustande bestehen kann, sondern dass sie, sobald sie durch eine stärkere Säure ihrer Basis oder ihres Wassers beraubt wird, ohne sich dann mit einem andern oxydirten Körper verbinden zu können, in Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas zerfällt, welche

sich zu gleichen Volumen entwickeln. Diess findet schon bei einigen Graden über 100° statt, wenn die angewandten Körper von Wasser wohl befreit waren. Digerirt man die Oxalsäure mit einem metallischen Superoxyd, so wird Kohlensäuregas entwickelt und ein oxalsaures Metallsalz gebildet. Setzt man irgend eine Säure hinzu, so wird alle Oxalsäure zerlegt.

Vor allen andern Säuren ist die Oxalsäure wegen ihrer starken Verwandtschaft zur Kalkerde ausgezeichnet, mit welcher sie ein schwerlösliches Salz bildet. Sie wird daher sowohl als Reagens auf Kalkerde, als auch zu deren Ausscheidung bei Analysen gebraucht.

Der Kohlenstoff bildet noch mehrere Säuren, welche zur Kohlensäure in einem ähnlichen abweichenden Verhältnisse stehen, wie die Oxalsäure. Wir kennen zwei der Art, nämlich die Honigsteinsäure und die Krokonsäure. Die Honigsteinsäure besteht aus 4 Atomen Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff, das heisst, der Kohlenstoff ist darin mit nur halb so viel Sauerstoff verbunden, als in der Oxalsäure (oder vielleicht ist es richtiger, zu sagen, der Sauerstoff ist darin mit doppelt so viel Kohlenstoff verbunden, als in der Oxalsäure). Die Krokonsäure besteht aus 5 Atomen Kohlenstoff und 4 At. Sauerstoff. Da diese beiden Säuren durch eine ganz andere Zusammensetzungsweise von den gewöhnlichen Verhältnissen der unorganischen Körper abweichen, auf deren chemische Abhandlung sie ausserdem ohne allen Einfluss sind, so übergehe ich sie vorläufig hier, um an einer andern Stelle in der organischen Chemie auf ihre Beschreibung zurück zu kommen.

Chloroxalsäure. Nach der Entdeckung von Dumas können sich Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure zu einem krystallisirten sauren Körper mit einander verbinden, den Dumas Chloroxalsäure genannt hat. Diese Verbindung entsteht, wenn concentrirte Essigsäure in einer Atmosphäre von Chlorgas einige Stunden lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird. Um sie rein zu bekommen, muss das Gas im Ueberschuss vorhanden sein. Auf ein Litre (35 Dec. C. Z.) trocknes Chlorgas darf man höchstens 0,9 Gramm vollkommen concentrirter Essigsäure nehmen. Zu Ende des Versuchs bekleidet die Chloroxalsäure in breiten Blättern die innere Seite und den Boden des Gefässes. Vermittelst getrockneter atmosphärischer Luft treibt man alsdann die Gase aus der Flasche

aus. Diese bestehen aus Chlorgas und gebildetem Chlorwasserstoffsäuregas. Die Krystalle in der Flasche löst man hierauf im Wasser auf und dunstet im luftleeren Raum ab, in welchen man Schwefelsäure und ein Gefäss mit ungelöschtem Kalk gestellt hat. Nach dem Abdampfen erhält man die Chloroxalsäure in Krystallen, die jedoch nicht selten auch Oxalsäure enthalten, von der sie befreit werden, wenn man die Masse sogleich bei einer Temperatur von + 150°, wobei die Oxalsäure nicht flüssig wird, schmilzt und den geschmolzenen Theil abgiesst; die erstarrte Säure wird alsdann, will man sie regelmässig krystallisirt haben, von Neuem aufgelöst und im Vacuum abgedampft. — Diese Säure ist farblos und geruchlos, hat aber einen brennenden, gerade nicht sauren Geschmack und färbt, wie die flüchtigen fetten Säuren, die Zunge weiss, worauf sie einen aromatischen, etwas bittern Geschmack hinterlässt. Sie krystallisirt im rhombischen Tafeln von 80° und 100°. Sie schmilzt zwischen + 44 und 45°. Bei + 44° erstarrt sie nach dem Schmelzen, und krystallisirt dabei, wenn es langsam geschieht, in grossen Rhomben. Im luftleeren Raum kocht sie bei + 200° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung, wobei sich auf die innere Seite des Gefässes ihr Dampf als ein glänzender Reif krystallisirt absetzt. In der Luft kocht sie ungefähr bei + 300° und zersetzt sich dabei theilweise, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und Zurücklassung von Kohle. In Wasser ist sie äusserst leicht löslich und zerfliesst sehr schnell in der Luft. Ihre wässrige Lösung röthet stark das Lackmuspapier. Auch in Aether ist sie leicht löslich, der sie durch Schütteln aus ihrer wässrigen Lösung aufnimmt.

Diese Doppelsäure besteht in 100 Th. aus 49,8 Th. Oxalsäure und 51,2 Th. Chlorwasserstoffsäure, was 1 Atom Oxalsäure und 1 Doppelatom Chlorwasserstoffsäure entspricht. Ihre Zusammensetzung kann durch $\dot{C} + \dot{C}l\,H$ ausgedrückt werden. Nach Dumas soll sie sich mit Basen zu eignen Salzen verbinden können; allein es ist nicht untersucht, ob sie dabei so viel Basis aufnimmt, wie die beiden Säuren für sich aufgenommen haben würden, oder nur so viel, wie eine jede einzelne derselben.

3. Kohlenoxydgas.

Das Kohlenoxydgas ist von Priestley entdeckt worden; er erhielt es, indem er in einer Retorte Zinkoxyd mit Kohlenpulver erhitzte, in der Hoffnung, auf diese Weise ein Resultat zu Gunsten der Existenz des Phlogistons zu erhalten. Woodhouse erkannte aber bald nachher die wahre Zusammensetzung dieses Gases, indem er bewies, dass beim Hinüberleiten von Kohlensäuregas über Kohle, die in einem eisernen Rohr glühte, ein Theil der letzteren sich auf Kosten des Gases oxydirte, und damit eine eigenthümliche, brennbare Gasart bildete, die aus der Verbindung von Kohlenstoff mit weniger Sauerstoff, als in der Kohlensäure enthalten ist, entspringt. Das Kohlenoxydgas nimmt dabei einen gerade noch einmal so grossen Raum ein, als das Kohlensäure-Volumen, woraus es entstand.

Man erhält dieses Gas ferner, wenn man Metalloxyde mit mehr Kohle erhitzt, als zu deren Reduction erforderlich ist. In der grössten Menge aber und am leichtesten bekommt man es, wenn man 9 Theile feingestossene Kreide oder Marmor mit 1 Theil feingepulverter und gut ausgebrannter Holzkohle mengt, und in einem solchen Apparate glüht, wie ich oben bei der Entwickelung des Sauerstoffgases aus Braunstein beschrieben habe. Die Kohlensäure wird hier durch die Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt, und die Kalkerde wird frei und ätzend. Eine andere, sehr bequeme Darstellungsweise dieses Gases gründet sich auf die oben angegebene Zersetzung der Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure. In einem kleinen Kolben wird Oxalsäure oder Kleesalz mit concentrirter, am besten rauchender Schwefelsäure so lange erwärmt, als sich noch Gas entwickelt, und das sich in grosser Menge entwickelnde Gas, ehe man es auffängt, durch eine mit pulverförmigem, gelöschten Kalk gefüllte Röhre oder durch eine Auflösung von Kalihydrat geleitet. Auf diese Weise, oder auch durch Schütteln mit Kalkwasser, so lange, als sich noch sein Volumen vermindert, wird es von dem beigemengten Kohlensäuregas befreit, womit es überhaupt, auf welche Weise es auch bereitet ist, mehr oder weniger verunreinigt sein kann.

Das Kohlenoxydgas ist farblos, und besitzt weder Geruch,

ruch, noch Geschmack. Es ist etwas weniges leichter als die atmosphärische Luft, sein specifisches Gewicht beträgt 0,9727. Es ist entzündlich und brennt in der atmosphärischen Luft mit einer schönen hellblauen Flamme, welche stärker, als die des brennenden Alkohols, leuchtet. Mit Sauerstoffgas vermischt und entzündet, brennt es langsam, und erfordert genau ein halbes Volumen Sauerstoffgas, um völlig zu verbrennen. Aus 100 Maass Kohlenoxydgas und 50 Maass Sauerstoffgas werden 100 Maass Kohlensäuregas gebildet, wobei sich also diese Gasarten um $\frac{1}{3}$ ihres vorherigen Volumens condensiren. Auch ersieht man hieraus, dass das Volumen des Sauerstoffgases gerade verdoppelt werden muss, wenn es sich mit Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas verbinden soll. Vermischt man es mit weniger Sauerstoffgas und entzündet es durch den elektrischen Funken, so verbrennt es zum Theil; allein das Sauerstoffgas wird dabei nicht völlig verzehrt, sondern das Gemisch kann durch erneute und stärkere Funken noch ein oder ein paar Male entzündet werden. Mengt man es in einem länglichen Gefässe, z. B. im Wasserstoffgas-Eudiometer, mit atmosphärischer Luft, und zündet es durch den elektrischen Funken an, so brennt es schwach und zwar so, dass sich eine blaue einzelne Flamme langsam in dem Gefäss herabsenkt. Auch der Platinschwamm bewirkt diese Verbindung bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft. Bei der Verbrennung des Kohlenoxydgases im Sauerstoffgas wird kein Wasser gebildet, es enthält also keinen Wasserstoff. Mischt man es mit Wasserstoffgas und leitet das Gemenge durch eine weissglühende Glasröhre, so wird diese von abgesetzter Kohle geschwärzt. Mit Schwefelwasserstoffgas gemengt und durch ein glühendes Rohr geleitet, setzt sich etwas Schwefel ab. In Wasser ist es fast unlöslich; dasselbe nimmt nur $6\frac{1}{2}$ Procent seines Volumens davon auf.

Thiere sterben sogleich im Kohlenoxydgase, und Menschen, die es einzuathmen versuchten, fielen sogleich ohne Besinnung zu Boden. Das Kohlenoxydgas wird bei jeder Verbrennung von Kohle gebildet, wenn der hinzutretende Sauerstoff nicht hinreichend ist, die Kohle bis zur Bildung von Kohlensäure zu oxydiren. Die kleine blaue Flamme, welche sich bisweilen über brennenden Kohlen in unseren Kohlenfeuern zeigt, entsteht von diesem Gas, welches durch

den Luftzug aus der inneren Glut emporgedrängt wird und auf der oberen Fläche verbrennt.

Mit Alkalien, Erden und Metalloxyden geht dieses Gas keine bekannte Verbindung ein, verändert sich auch nicht, wenn es mit Säuren, selbst mit den concentrirtesten, umgeschüttelt wird. Es besteht aus 1 Volumen Kohlenstoff und 1 Volumen Sauerstoff ohne Contraction, oder, dem Gewichte nach, aus 43,32 Theilen Kohlenstoff und 56,68 Th. Sauerstoff. 100 Theile Kohlenstoff nehmen darin 130,825 Theile Sauerstoff, d. h. halb so viel, als in der Kohlensäure, auf. Sein Atom wird durch Ċ ausgedrückt.

Chlorkohlenoxydgas. Kohlenoxydgas kann sich mit Chlor verbinden und bildet damit eine eigenthümliche Gasart, welche von John Davy entdeckt wurde, der ihr den unpassenden Namen Phosgène gab, aus dem Grunde, weil sich die Gase nur durch den unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts verbinden. Wir werden diese Verbindung Chlorkohlenoxyd nennen.

Wenn Kohlenoxydgas mit einem gleichen Volumen Chlorgas gemengt, und dieses Gemenge der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, so verbinden sich beide Gasarten, die Farbe verschwindet allmählig, und nach ganz kurzer Zeit ist das Gasgemenge farbenlos und hat sich bis zur Hälfte seines vorigen Umfanges zusammengezogen. Das Gas hat dabei ganz andere Eigenschaften angenommen; es hat einen eigenthümlichen, sauren, stechenden Geruch, welcher dem des Chlors nicht ähnlich ist, und Augen, Nase und Luftröhre stark reizt. Beide Gasarten müssen aber wasserfrei sein, weil sich sonst auf Kosten des Wassers Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure bilden. Die Mischung dieser Gase geschieht am besten so, dass man aus einem Glaskolben die Luft auspumpt, und dann den Kolben mit Kohlenoxydgas füllt, welches durch eine Glasröhre hineingeleitet wird, die ihrer ganzen Länge nach mit Chlorcalcium angefüllt ist, damit dieses die Feuchtigkeit des Gases einsauge. Der Glaskolben wird hierauf noch einmal ausgepumpt, um ihn von der atmosphärischen Luft zu befreien, welche nach dem ersten Auspumpen zurückgeblieben ist und sich mit dem einströmenden Gase vermischt hat. Ist diess geschehen, so lässt man so viel Kohlenoxydgas in den Kolben, dass er zur Hälfte damit

angefüllt wird, füllt ihn sodann vollends mit Chlorgas voll, welches ebenfalls durch eine Glasröhre mit Chlorcalcium geleitet werden muss, schliesst endlich den Hahn, und setzt den Kolben eine kleine Weile dem Sonnenscheine aus. Hat das Gas seine Farbe verloren, so kann man noch $\frac{1}{4}$ vom Volumen des Kolbens Chlorgas zusetzen und dann den Kolben vollends mit Kohlenoxydgas anfüllen, worauf noch eine neue Quantität Chlorkohlenoxydgas im Sonnenscheine gebildet wird. Wenn man kein völlig genaues Maass hat, thut man immer am besten, einen kleinen Ueberschuss von Kohlenoxydgas anzuwenden, indem der Charakter des Gases dadurch nicht verändert wird.

Das gewonnene gasförmige Chlorkohlenoxyd hat ein specifisches Gewicht von 3,438. Alkohol nimmt davon sein 12faches Volumen auf, zerlegt es nicht, und nimmt seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack an. Vom Wasser dagegen wird dieses Gas in wenigen Augenblicken zersetzt; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, die vom Wasser aufgenommen wird, und wenn das Volumen des zugegossenen Wassers nicht zu gross war, so bleibt ein eben so grosses Volumen kohlensaures Gas zurück, als das Chlorkohlenoxydgas vorher einnahm.

Das Chlorkohlenoxydgas verbrennt weder mit Wasserstoffgas, noch mit Sauerstoffgas; aber mit beiden zugleich vermischt, lässt es sich durch den elektrischen Funken entzünden, und verwandelt sich dabei in Kohlensäure- und Chlorwasserstoffsäuregas.

Wird dieses Gas der Einwirkung verschiedener Metalle ausgesetzt, und zwar selbst solcher, die sonst nicht eine ausgezeichnet starke Verwandtschaft haben, z. B. Arsenik und Antimon; so wird dennoch das Chlorkohlenoxydgas durch die Metalle zerlegt und zu Kohlenoxyd reducirt, weil das Chlor zu dem Metalle eine stärkere Verwandtschaft als zum Kohlenoxyd hat. Es wird dabei ein Chlormetall gebildet. Wirkt hingegen das Gas auf oxydirte Metalle, so wird dasselbe, nach der verschiedenen Natur der letztern, entweder völlig absorbirt, oder es entsteht ein Chlormetall, und es bleibt Kohlensäuregas zurück, von demselben Volumen wie das Chlorkohlenoxydgas.

Mischt man dieses Gas mit Ammoniakgas, so condensiren sich auf 1 Volumen des ersteren 4 Volumen des letzteren, und es wird ein wasserfreies Doppelsalz mit Ueberschuss an Ammoniak gebildet, welches vom Wasser zersetzt wird, und dabei neutrales Chlorammonium erzeugt, welches sich von dem kohlensauren Ammoniak, so wie vom überschüssigen Ammoniak, abscheiden lässt.

Das Chlorkohlenoxydgas besteht in 100 Th. aus 28,3 Th. Kohlenoxyd und 71,7 Th. Chlor, entsprechend 1 Atom Kohlenoxyd und 1 Doppelatom Chlor. Sein Atom kann durch $\dot{C} + \dot{C}l$ repräsentirt werden, und wiegt 619,092.

Chlorkohlenoxyd mit Chlor-Unterschwefliger Säure. Diese sonderbare Verbindung wurde 1812 von Marcet und mir gemeinschaftlich entdeckt. Wenn man 1 Gewichtstheil Schwefelkohlenstoff mit ungefähr 16 Gewichtstheilen eines Gemenges concentrirter Salpetersäure und concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem unvollkommen verschlossenen Gefässe übergiesst, so wird derselbe erst röthlichgelb, fängt dann an, eine grössere Consistenz und hellere Farbe anzunehmen, und nach Verlauf von 2 bis 3 Wochen hat er sich in eine weisse krystallinische Masse verwandelt, die im äusseren Ansehen dem Campher gleicht. Man erhält diese noch schneller, wenn man Schwefelkohlenstoff der Einwirkung von feuchtem Chlorgas aussetzt. Wenn das Chlor trocken ist, wird sie nicht gebildet, weil dieses dann vom Schwefelkohlenstoff eingesogen wird und durch Hitze wieder daraus vertrieben werden kann.

Diese weisse Masse ist eine wasserfreie Verbindung von Chlor, unterschwefliger Säure und Kohlenoxyd. Sie hat einen scharfen, unangenehmen Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem Geruche des Chlorschwefels besitzt. Sie schmeckt brennend und nachher säuerlich, wirkt aber nicht auf trocknes Lackmuspapier. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, röthet sie dasselbe in wenigen Augenblicken sehr stark. Sie schmilzt in der Wärme sehr leicht, und krystallisirt während des Abkühlens und Gerinnens. Bei höherer Temperatur lässt sie sich leicht überdestilliren, ohne dabei verändert zu werden. In verschlossenen Gefässen sublimirt sie sich an den Wänden, ganz wie der Campher, und bildet dabei kleine, farblose, wasser-

helle Krystalle, welche Würfel zu sein scheinen. Sie wird in Wasser nicht aufgelöst, und wenn man sie mit Wasser erhitzt, so streicht ein grosser Theil davon in Dämpfen durch das Wasser, während ein geringer Theil davon zerlegt wird, indem Chlorwasserstoffsäure und schweflige Säure sich in dem Wasser auflösen, die Kohlensäure aber in Gasgestalt entweicht. Lässt man sie lange mit Wasser in Berührung, so wird sie nach und nach zersetzt und das Wasser sauer.

Sie löst sich in Aether, Alkohol, in fetten und flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff auf. Die Auflösung in Alkohol schmeckt scharf sauer und zugleich höchst unangenehm. Mischt man sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol, so entsteht anfangs kein Niederschlag, sondern erst nach einigen Augenblicken, nimmt aber dann allmählig zu. Legt man ein Stück Zink in die Alkohol-Solution, so wird dasselbe unter Entwickelung eines Gases aufgelöst, dessen Geruch unerträglich stinkend ist. Mischt man die Alkohollösung mit Wasser, so wird der grössere Theil des aufgelösten Körpers wieder niedergeschlagen. Aetzkali löst denselben langsam auf und ohne Rückstand. Die Lösung enthält dann Kali in Verbindung mit schwefliger Säure und Kohlensäure, nebst Chlorkalium. In Dampfgestalt über glühendes metallisches Eisen geleitet, wird sie gleichfalls zerlegt und erzeugt Chloreisen und Schwefeleisen, während ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Gasform entweicht.

Dieser Körper enthält 4 Volumen Chlor, 2 Vol. Sauerstoff, 1 Vol. Schwefel und 1 Vol. Kohlenstoff. In 100 Th. besteht er aus 64,96 Th. Chlor, 14,68 Sauerstoff, 14,76 Schwefel und 5,60 Kohlenstoff. Es ist schwierig, zu sagen, auf welche Weise die vier Elemente darin verbunden enthalten sind. Am wahrscheinlichsten ist er als eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit einer entsprechenden Schwefelverbindung zu betrachten, die man Chlor-Unterschweflige Säure nennen könnte. Sein Atom kann durch $\dot{S}\text{Cl} + \dot{C}\text{Cl}$ vorgestellt werden.

VIII. Borsäure.

Diese Säure findet sich in der Natur theils frei, theils mit Alkalien oder Erden verbunden, besonders aber mit dem

Natron, in welcher letztern Verbindung sie das im Handel unter dem Namen Borax vorkommende Salz bildet. Freie Borsäure findet man auf der Insel Volcano und in der Gegend von Toscana, bei Sasso (woher sie bei den Mineralogen den Namen Sassolin erhalten hat) in Gruben und Sümpfen, am Abhange einiger Anhöhen. Unter diesen Gruben ist der *Lagone cerchiajo* auf dem *Monte rotondo* die grösste, ungeachtet sie nur 10 Klaftern lang und 7 Klaftern breit ist. Um diese Wasserbehälter herum strömen aus dem Berge Dämpfe aus, die, wie das Wasser der Sümpfe selbst, Borsäure enthalten, welche von borsaurem und schwefelsaurem Ammoniak, Eisenvitriol, Gyps u. m. a. Salzen verunreinigt ist. Im Erdboden rund umher, und besonders am Rande der Gruben, wittert ein Salz aus, dessen Hauptmasse Borsäure ist, das aber zugleich Ammoniaksalze enthält, die mit borsaurer und schwefelsaurer Thonerde und mit Eisenoxyd gemengt sind.

Gewöhnlich erhält man die Borsäure aus dem Borax, der in 4 Theilen kochenden Wassers aufgelöst, filtrirt und mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure gemengt wird. Diese verbindet sich mit dem Natron zu Glaubersalz, und die Borsäure krystallisirt beim Abkühlen. Sie wird dann herausgenommen, auf Löschpapier von der anhängenden Mutterlauge befreit, von Neuem in kochend heissem Wasser aufgelöst und wieder krystallisirt. Sie enthält dessen ungeachtet noch Schwefelsäure, und zwar wahrscheinlich chemisch gebunden; um sie davon zu befreien, muss die Borsäure bei Glühhitze in einem Platintiegel geschmolzen, dann wieder aufgelöst und umkrystallisirt werden. Sie schiesst in glänzenden Schuppen an, ist fett im Anfühlen, hat keinen Geruch und einen schwachen, kaum säuerlichen Geschmack. Das Lackmuspapier wird davon schwach geröthet. Sie wird in 25,66 Theilen Wasser von + 20 aufgelöst, ist aber in 2,97 Theilen kochendem Wasser löslich. In Verbindung mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, und ein geringer Theil der Borsäure kann damit sublimirt werden. Für sich selbst ist sie feuerbeständig und schmilzt vor dem Glühen zu einem Glase, das man im Wasser auflösen kann. Indem die geschmolzene Borsäure zu Glas erstarrt, bekommt sie viele Sprünge, und nach Dumas's Beobachtung, ist bei Entstehung eines jeden Sprunges im

Dunkeln ein momentaner Lichtschein zu bemerken, was ein elektrisches Phänomen zu sein scheint, ähnlich demjenigen, welches man bemerkt, wenn man ein an einer Kante gespaltenes Kartenblatt rasch von einander reisst.

Das specifische Gewicht der geschmolzenen Säure ist 1,83, das der krystallisirten aber beträgt 1,480. Sie löst sich im Alkohol auf, und die Lösung brennt mit einer schönen grünen Flamme. Die Auflösung färbt das Curcumäpapier braun, ganz wie ein Alkali, und die Farbe wird durch Verdunstung des Alkohols noch brauner. Die Borsäure verflüchtiget sich mit den Dämpfen des Alkohols, wie mit denen des Wassers, und der überdestillirte Alkohol enthält bedeutend viel Borsäure. Sie ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine der schwächsten Säuren, treibt aber in der Glühhitze die meisten flüchtigeren Säuren aus.

Die krystallisirte Borsäure ist wasserhaltige Borsäure mit Krystallwasser. Bei einer gelinden Hitze verliert sie das letztere und verwittert, und bei nicht viel höherer Temperatur geht selbst das, mit der Säure als Basis näher verbundene Wasser verloren. Geschmolzene Borsäure nimmt Wasser aus der Luft auf und zerfällt in offenen Gefässen von selbst. 100 Theile krystallisirte Borsäure enthalten 43,62 Th. Wasser.

Die Borsäure besteht aus 100 Th. Bor, verbunden mit 220,307 Th. Sauerstoff, oder in 100 Th. aus 31,22 Th. Bor und 68,78 Th. Sauerstoff. Die Borsäure verbindet sich mit Salzbasen in so vielen Verhältnissen und mit so geringen Affinitäten, dass es schwer ist, zu bestimmen, welche von diesen Verbindungen man für die neutrale oder gerade gesättigte halten soll. Wir nehmen indess den Borax (das natürliche borsaure Natron), und wahrscheinlich mit der grössten Richtigkeit, für ihre neutrale Verbindung mit Natron an, und darin ist die Sättigungscapacität der Borsäure $\frac{1}{6}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 11,468. Aus diesem Grunde nehmen wir an, dass das Atom der Borsäure aus 2 Atomen Bor und 6 At. Sauerstoff zusammengesetzt sei. Wir bezeichnen es mit $\dddot{B}$, es wiegt 872,409. Die krystallisirte Säure enthält auf 1 At. Borsäure 6 At. Wasser, $= \dddot{B} + 6\,H$. Ihr Atom wiegt 1547,29. Es giebt indessen auch borsaure Salze, in welchen sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis verhält wie 12, 6, 4, 3 und 2 zu 1.

Die Borsäure wird in der Medicin gebraucht, und wurde von den älteren Pharmaceuten *Sal sedativus Hombergii* genannt. Die natürliche Borsäure aus Italien wird zur künstlichen Bereitung von Borax benutzt.

IX. Kieselsäure.

Die Kieselsäure macht den häufigsten Bestandtheil der festen Masse unseres Erdkörpers aus. Sie ist der Hauptbestandtheil einer grossen Menge Mineralien, unter andern des Feuersteins, Sandsteins, Bergkrystalls, Amethysts, Calcedons, Carneols, Achats, Opals, Chrysoprases u. s. w. Ihre Eigenschaften und ihr Verhalten gegen andere Körper wurden zuerst von dem unvergesslichen Bergman erforscht.

Die Kieselsäure kommt ziemlich rein im Bergkrystall, auch im weissen, sogenannten Milchquarz, vor, worin sie nur durch eine unwägbare Spur von Eisenoxyd verunreinigt ist. Bei Anwendung dieser Säure zu chemischen Versuchen muss man sie jedoch gewöhnlich durch Kunst erst von allen zufälligen Beimengungen reinigen. Man erhält sie vollkommen rein, und zugleich im höchsten Grade der Vertheilung, aus der gallertartigen Kieselsäure, die sich bei Zersetzung des Fluorkieselgases mit Wasser bildet. Man wäscht diesen Niederschlag einigemal mit Wasser aus, trocknet ihn und glüht ihn nachher bei gelinder Hitze, um die letzten Spuren von Fluorkiesel auszutreiben. Die so erhaltene Kieselsäure ist so locker und leicht, dass sie vom leisesten Hauch weggeweht wird.

Ausserdem pflegt man sie auch aus kieselhaltigen Mineralien, z. B. Quarz, Sand, Feldspath u. m. a., darzustellen, und zwar durch folgendes Verfahren: Das fein gepulverte Mineral wird entweder mit seinem 4fachen Gewichte kohlensauren Kali's zusammengeschmolzen, oder man bringt in einem Platintiegel das leichter schmelzbare Gemenge von gleichen Theilen kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron zum Schmelzen, und trägt nun nach und nach das Mineralpulver in die geschmolzene Masse ein. Hierbei entsteht jedesmal ein Aufbrausen von der entweichenden Kohlensäure. Sobald diess, beim Einschütten neuer Antheile, aufhört, lässt man die Masse erkalten und löst sie in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf,

welche sowohl die Kieselsäure als das Alkali aufnimmt. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Nach völliger Austrocknung der Salzmasse, befeuchtet man sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, um die möglicher Weise abgesetzten Spuren von Eisenoxyd und Thonerde wegzunehmen, und wäscht nach Verlauf von einigen Stunden die saure Masse mit heissem Wasser aus. Die Kieselsäure bleibt dann zurück. Sie wird getrocknet und geglüht.

Dieses Verfahren gründet sich auf eine Eigenschaft der Kieselsäure, die sie mit der Phosphorsäure gemein hat, nämlich zwei isomerische Modificationen zu bilden, von denen die eine, die durch Verbrennung des Kiesels unmittelbar hervorgebracht wird, die Eigenschaft besitzt, auf nassem Wege nicht auflöslich zu sein, so wie die damit gebildeten Verbindungen meistens selbst nicht von den stärksten Säuren zersetzt werden. Durch die Behandlung mit dem Alkali im Schmelzen wird nun die Kieselsäure nicht allein von den Basen, womit sie verbunden war, abgeschieden, sondern sie selbst geht dabei in eine andere isomerische Modification, in [b]Kieselsäure, über, ausgezeichnet durch die Eigenschaft, in Säuren, und selbst in nicht unbedeutender Menge in Wasser, auflöslich zu sein. Indem das neu gebildete kieselsaure Alkali mit verdünnter Salzsäure zersetzt wird, löst sich die Kieselsäure auf; allein beim Verdunsten der letzteren geht die Kieselsäure allmählig in ihre ursprüngliche Modification über, gesteht dabei zuweilen, gleich einer Leim-Auflösung, zu einer zitternden Gallerte, und ist dann nach völliger Eintrocknung sowohl in Säuren als in Wasser unlöslich.

Die [a]Kieselsäure ist in diesem Zustande weiss, pulverförmig, rauh im Anfühlen, knistert zwischen den Zähnen, und ist im Wasser, in Säuren und den meisten Flüssigkeiten in der Regel vollkommen unlöslich. Ihr specifisches Gewicht ist = 2,66. Sie ist in der strengsten Hitze unserer Oefen unschmelzbar; vor der Flamme einer Weingeistlampe aber, durch welche Sauerstoffgas geblasen wird, schmilzt sie zu einem hellen farblosen Glase.

In der Natur kommt die Kieselsäure häufig krystallisirt vor. Ihre gewöhnlichste Gestalt ist ein sechsseitiges Prisma, mit sechsflächiger Zuspitzung. Zuweilen fehlt das Prisma,

und die Zuspitzungen bilden dann eine doppelt sechsseitige Pyramide.

[b]Kieselsäure. Man erhält sie auf mehrfache Weise. In ihrem reinsten Zustande bildet sie sich durch Oxydation von Schwefelkiesel auf Kosten von Wasser; es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und die [b]Kieselsäure löst sich im Wasser auf. In concentrirtem Zustand gesteht die Lösung bald zu einer gallertartigen Masse. Man erhält sie ferner, wenn man Fluorkieselgas von Wasser aufsaugen lässt, wobei sich die [b]Kieselsäure in Gestalt einer gelatinösen Masse in Menge absondert. Diese Masse ist in Wasser löslich, wiewohl dazu eine grosse Menge erforderlich ist. Die Lösung ist geschmacklos und röthet nicht das Lackmuspapier; beim Verdunsten setzt sie die Kieselsäure in Gestalt einer weissen, erdigen, nicht im Mindesten krystallinischen Masse ab, die von Neuem in Wasser löslich ist. Hatte man die Lösung während des Abdampfens mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure vermischt, so ist die zurückbleibende Kieselsäure in die unlösliche Modification übergegangen. Die feuerbeständigen Alkalien dagegen, sowohl die Hydrate als die kohlensauren, verwandeln auch auf nassem Wege die Kieselsäure in [b]Kieselsäure. Kocht man z. B. feingeriebene Kieselsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, so verwandelt sie sich nach und nach in [b]Kieselsäure und löst sich auf. Das kohlensaure Alkali zersetzt sich dabei nicht, und es entwickelt sich kein Kohlensäuregas. Ist die Lösung concentrirt, so gesteht sie beim Erkalten zur Gallerte. Verdünnt man die Lösung mit siedendem Wasser, so bleibt die Kieselsäure, selbst nach dem Erkalten, aufgelöst; erst nach einiger Zeit setzt sich ein wenig ab, wenn das kohlensaure Alkali gesättigt war. Das Alkali in dieser Lösung kann man vollständig mit einer Säure sättigen, ohne dass sich Kieselsäure abscheidet, zum Beweis, dass sie darin nicht vom Alkali, sondern vom Wasser aufgelöst erhalten wird. — Dieser Art der Auflösung scheint sich die Natur zu bedienen, um wenigstens die grösseren Mengen von Kieselsäure aufzulösen, die man in den alkalischen heissen Quellwassern aufgelöst findet. In den nicht alkalischen scheint sie vom blossen Wasser aufgelöst zu sein; denn alle unsere Quellwasser enthalten Kieselsäure, und zuweilen macht sie

die grösste Menge der darin enthaltenen fremden Bestandtheile aus. Nur durch Verdunstung des Wassers lässt sie sich daraus abscheiden. In dem heissen alkalischen Quellwasser von Reikum auf Island fand Klaproth 9 Gran Kieselsäure auf 100 Cubikzoll Wasser; und die kochenden Springquellen des Geyser's auf derselben Insel setzen beim Erkalten und Verdunsten des Wassers auf den Seiten des Kraters eine, häufig opalartige Steinkruste, den sogenannten Kieselsinter oder Kieseltuff, ab, der aus Kieselsäure mit $1\frac{1}{2}$ Procent Thonerde und $\frac{1}{2}$ Procent Eisenoxyd besteht; und endlich, so haben wir triftige Gründe, zu vermuthen, dass der grösste Theil der Bergkrystalle (krystallisirte Kieselsäure), und alle Achate und Calcedone sich aus einer Auflösung in Wasser abgesetzt haben.

Wiewohl die meisten natürlich vorkommenden kieselsauren Salze die Kieselsäure in ihrer unlöslichen Modification enthalten, so giebt es doch auch manche, welche [b]Kieselsäure enthalten, und diese bilden eine ganz eigenthümliche Klasse von Mineralien, welche man wegen ihres abweichenden Verhaltens mit der gemeinschaftlichen Benennung Zeolithe bezeichnet hat. Sie werden nämlich auf nassem Wege von den Säuren zersetzt, und lösen sich darin vollständig auf, wenn die Säuren verdünnt genug sind. Einige natürliche kieselsaure Salze gehen durch Schmelzen in [b]Kieselsäure über, z. B. das Granatgeschlecht. Es ist nicht das Schmelzen an sich, sondern die Einwirkung der Basen beim Schmelzen, welche hier den Uebergang von [a]Kieselsäure in [b]Kieselsäure veranlasst.

Nachdem die Kieselsäure durch Schmelzen mit Alkali in [b]Kieselsäure übergeführt worden ist, kann sie in Säuren aufgelöst werden; die so erhaltene geschmolzene Masse wird von den Säuren, und besonders von der Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst. Beim Verdunsten scheidet sich die Kieselsäure wieder aus, und die Lösung erstarrt anfangs zu einer durchscheinenden, wasserhellen Gallerte, die so steif ist, dass man das Gefäss umwenden kann, ohne dass etwas herausfällt. Diese Gallerte bekommt nachher beim ferneren Abdunsten Risse und wird einem trocknen Gummi ähnlich. Nach völliger Austrocknung bildet die Masse ein weisses Pulver, aus welchem die Kieselsäure weder im Wasser, noch in

Säuren aufgelöst werden kann. Sie enthält in diesem trocknen Zustande einen Antheil Wasser, den sie beim Glühen fahren lässt, aber dieses Wasser ist gleichwohl immer hygroskopisch, und ich habe nicht finden können, dass es eine solche Verbindung der Kieselsäure mit Wasser gebe, welche den wasserhaltigen Säuren entspräche.

Bloss eine einzige Säure löst die trockene oder geglühte Kieselsäure auf, nämlich die Fluorwasserstoffsäure, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Die Kieselsäure besteht aus 48,04 Kiesel und 51,96 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist wie die der Borsäure variirend. Als ihre neutralen Verbindungen betrachten wir diejenigen, in welchen die Sättigungscapacität der Kieselsäure $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts ist, d. h. 17,327. Sonst ist die Sättigungscapacität der Kieselsäure in denjenigen kieselsauren Salzen, woraus ein grosser Theil der Mineralien besteht, bisweilen $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{4}$, aber gewöhnlich $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ oder gleich mit dem Sauerstoffgehalt der Säure, ohne dass wir eigentlich sagen können, dass die eine Verbindung mehr neutral sei als die andere. Wir nehmen an, dass die Kieselsäure aus 1 Atom Kiesel und 3 Atomen Sauerstoff besteht. Ihr Atom wird durch S̈i ausgedrückt und wiegt 577,312.

Die Kieselsäure macht einen wesentlichen Bestandtheil des Glases aus, welches als ein Gemenge von Silicaten oder kieselsauren Salzen von Kali, Natron, Kalk, und bisweilen Eisenoxydul und Bleioxyd, welche zusammengeschmolzen sind, zu betrachten ist. Beim kieselsauren Natron werde ich noch besonders vom Glase und seiner Zusammensetzung sprechen. Ferner ist sie ein wesentlicher Bestandtheil vom Fayence und Porzellan, wovon ich bei der Thonerde das Nähere anführen werde; eben so macht sie einen Bestandtheil des Mörtels aus. Als Bergkrystall, Chrysopras und Opal wird sie, geschliffen, als Schmuck gebraucht, und bildet so die weniger kostbaren Edelsteine. Man schleift auch Calcedon, Carneol und Achat zu verschiedenem Endzwecke, z. B. zu chemischem Behufe, zu harten Reibschalen, Mörsern und Reibplatten. Die verschiedenen Farben, welche die Kieselsäure in diesen Mineralien angenommen hat, rühren von der Einmischung fremder Substanzen her. Die violette Farbe des Amethyst's wird von Manganoxyd verursacht, die

grüne des Chrysoprases von Nickeloxyd, und die rothe des Carneols, nach Gaultier de Claubry's Angabe, von einer kohlehaltigen Substanz, die wie die organischen Produkte durch Glühen zerstörbar ist.

B. Säuren mit zusammengesetztem Radikal.

Seitdem wir den Unterschied zwischen den Erzeugnissen der organischen und unorganischen Natur und die verschiedene Weise, wie ihre entfernteren Bestandtheile unter einander vertheilt sind, näher kennen gelernt, haben wir gefunden, dass dieser Unterschied eigentlich nur darin bestehe, dass in der unorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radikal haben, dagegen organische Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radikal bestehen. Bei den Pflanzenstoffen ist das Radikal im Allgemeinen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, bei den thierischen Stoffen aber aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gebildet. Eine Säure mit zusammengesetztem Radikal will daher eben so viel sagen, als eine Säure organischen Ursprungs, sie mag übrigens aus dem Thier- oder Pflanzenreiche abstammen.

Bei den Säuren organischen Ursprungs ist es, im Allgemeinen betrachtet, nicht der Fall, dass dasselbe Radikal mehrere Oxydationsstufen hätte, welche in ähnlichen multipeln Verhältnissen zunehmen, wie wir es bei den Säuren mit einfachem Radikal kennen gelernt haben; vielmehr finden die Verbindungen nur in einem Verhältnisse statt, und wenn man denselben Sauerstoff zu entnehmen oder zuzusetzen versucht, so wird zugleich das Verhältniss zwischen den Bestandtheilen der Radikale selbst verändert und ein ganz neuer Körper hervorgebracht. Indessen kann man hierüber noch sehr wenig mit Zuverlässigkeit sagen, da bis jetzt noch so wenige von diesen Körpern mit der erforderlichen Genauigkeit analysirt worden sind. Von den bis jetzt analysirten Säuren haben die Ameisensäure, die Citronensäure, die Weinsäure, die Bernsteinsäure und die Galläpfelsäure ein, den gegensei-

tigen Proportionen der Elemente nach ganz gleich zusammengesetztes Radikal, dessen Zusammensetzung mit einem At. Kohlenstoff und einem At. Wasserstoff repräsentirt werden kann. Stellen wir uns nun vor, dass diese bei der Verbindung zu einem At. Radikal zusammengetreten sind, so kann die Zusammensetzung der genannten Säuren, nach den Analysen berechnet, deren Resultate ich bei einer jeden einzelnen Säure angeben werde, auf folgende Weise dargestellt werden:

	Radikal-Atome.	Sauerstoff-Atome.
Citronensäure	1	1
Ameisensäure	2	3
Brenzgallussäure	3	1
Bernsteinsäure	4	3
Weinsäure	4	5

Diese Verhältnisse zeigen folglich, dass wir nun auf ein, von dem eben verlassenen sehr verschiedenes Feld gelangt sind, und dass wir nun schon in die organische Chemie vorgreifen.

Uebrigens können sich Kohlenstoff und Wasserstoff in vielen verschiedenen Verhältnissen zu Radikalen von Säuren verbinden. So z. B. besteht das Radikal der Essigsäure aus 2 Atomen Kohlenstoff und 3 Atomen Wasserstoff, das der Schleimsäure aus 3 Atomen Kohlenstoff und 5 Atomen Wasserstoff, u. s. w.

Die Anzahl der Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist sehr gross, und da man die Benennung Säure auch auf diejenigen Körper auszudehnen angefangen hat, welche die Eigenschaften einer Säure in schwächerem Grade besitzen, so lässt es sich voraussehen, dass ihre Anzahl künftig noch weit ansehnlicher werden wird, wenn man nach näherer Untersuchung der unorganischen Natur die Bemühungen allgemeiner auf die organische richten wird. Da der vorliegende Theil des Lehrbuches sich eigentlich mit der unorganischen Chemie beschäftigen soll, so gehörten die Säuren mit zusammengesetztem Radikal wohl nicht hierher; weil indessen das Studium der unorganischen Chemie die Bekanntschaft mit mehreren nothwendig macht, so werde ich die vorzüglichsten davon anführen.

Die Säuren organischen Ursprungs theilen sich in

Ansehung ihrer Eigenschaften in 2 Klassen, nämlich in starke und schwache. Die starken Säuren haben im Allgemeinen eine einfachere Zusammensetzung, eine grössere Sättigungscapacität, und wo sie auch in der organischen Natur vorkommen, oder aus deren Produkten ausgezogen werden mögen, so machen sie doch immer eine und dieselbe chemische Substanz aus. Manche von ihnen wetteifern in den Verwandtschaftsgraden mit den stärkeren Mineralsäuren; allein es ist unmöglich, den Grund einzusehen, warum die eine stärker, als die andere, ist. In der unorganischen Natur beruht die Verwandtschaft einer Säure vorzüglich auf ihrem Radikale; hier hingegen sind die Radikale immer dieselben, nur in ihrem Verhältnisse abwechselnd, und zwar auf solche Weise, dass man deutlich sieht, dass keiner von den Bestandtheilen irgend einen besonderen Antheil an dem Grade der Verwandtschaft hat, sondern dass dieser auf der eigenthümlichen Modification beruht, welche das Radikal bei der Entstehung des oxydirten Körpers in der organischen Natur erlitt, und welche sich bei Vereinigung seiner Bestandtheile in anderen Verhältnissen verändert.

Die schwachen Säuren haben, ungeachtet die Anzahl ihrer Elemente dieselbe ist, eine verwickeltere Zusammensetzung; ihre Sättigungscapacität ist gering, und jede unter ihnen wird von verschiedenen organischen Körpern mit kleinen Abweichungen in ihren Eigenschaften hervorgebracht, so dass sie, wie die organischen Körper selbst, Verschiedenheiten zeigen, wodurch sie zu Arten eines Geschlechts werden. So gehört z. B. der sogenannte Gerbstoff zu dieser Klasse, dem zwar der deutlich saure Geschmack mangelt, der aber alle Merkmale einer Säure besitzt, indem er das Lackmuspapier röthet, und mit Alkalien, Erden und Metalloxyden eigentliche Salze von mehreren Sättigungsgraden hervorbringt. Allein jede gerbstoffhaltige Pflanze erzeugt eine besondere Art des Gerbstoffs, so dass der Gerbstoff der Eichenrinde, der Chinarinde, des Kino u. s. w. eben so viele verschiedene Arten einer gemeinschaftlichen Gattung bildet.

Ueberhaupt wird man, wenn die Bestimmung, ob ein Körper zur Klasse der Säuren gehöre, von dem Verhalten desselben zu den Alkalien, Erden und Metalloxyden abhängig gemacht wird, finden, dass, mit Ausnahme der sogenann-

ten vegetabilischen Salzbasen, es unter den Produkten des Gewächsreiches kaum ein einziges giebt, welches nicht mit einigem Grunde zu den Säuren gerechnet werden, oder nicht mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden sich verbinden und in diesen Verbindungen die Rolle einer Säure spielen könnte.

Ich werde hier die merkwürdigsten von denjenigen Säuren, welche überall in derselben Modification vorkommen, beschreiben und ihre Zusammensetzung sowohl nach den relativen Atomen der Bestandtheile als nach Hunderttheilen angeben, in sofern diese bekannt ist; dagegen werde ich die theoretischen Untersuchungen über die Fragen: wie dieselben zusammengesetzt betrachtet werden können, und wie es komme, dass Körper, die einander ihrer quantitativen Zusammensetzung nach ganz nahe kommen, in allen ihren übrigen Merkmalen so ganz von einander abweichen können, in der organischen Chemie abhandeln.

Die Säuren mit zusammengesetztem Radikal kommen theils fertig gebildet in den organischen Körpern vor, theils werden sie erst nach deren Absterben, oder aus den Produkten der organischen Körper erzeugt. So wird z. B. die Essigsäure durch Gährung, die Schleim- und Oxalsäure durch Behandlung mit Salpetersäure, die Essigsäure, die Cyansäure, die brenzlichen Säuren durch trockene Destillation u. s. w. hervorgebracht; es ist aber auch oft der Fall, dass eine solche Säure, die wir gewöhnlich durch Hülfe der Kunst hervorbringen, auch im lebenden organischen Körper sich vorfinden kann.

1. Essigsäure.

Die Essigsäure wird nur von organischen Körpern gebildet, kann aber auf viele verschiedene Arten entstehen. In grösster Menge erhält man sie durch eine Art der Gährung, welche die saure oder Essiggährung genannt wird. Sie bildet sich ausserdem durch trockene Destillation der Pflanzen- und Thierstoffe, oder durch Einwirkung der Mineralsäuren auf dieselben; ferner durch den Vegetationsprozess, durch das Verwesen der Dammerde auf sumpfigen Stellen u. s. w. An seinem Orte werde ich hierauf ausführlicher wieder zurückkommen, und werde hier bloss von der Erzeugung

gung der Essigsäure in ihrem vollkommen reinen Zustande sprechen.

Die gewöhnliche, unter dem Namen Essig vorkommende Säure, die durch Gährung gebildet wird, ist mit vielem Wasser verdünnt und von mehreren vegetabilischen Stoffen verunreinigt. Von diesen letztern wird sie durch Destilliren gereinigt; allein der destillirte Essig enthält immer noch sehr viel Wasser, von welchem er ebenfalls befreit werden muss. Die Säure wird daher mit einem Alkali, einer Erdart oder einem Metalloxyde gesättigt, die Verbindung bis zur Trockenheit abgedampft und die Essigsäure sodann durch Schwefelsäure daraus abgeschieden.

Am gewöhnlichsten und vortheilhaftesten pflegt man zur Bereitung der Essigsäure das völlig verwitterte essigsaure Bleioxyd (im Handel unter dem Namen Bleizucker bekannt) anzuwenden. Man legt dasselbe in eine tubulirte Glasretorte, übergiesst es ungefähr mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts, oder noch etwas weniger concentrirter Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, und rührt die Masse sodann mit einer Glasröhre gut um, damit das Bleisalz und die Säure auf allen Punkten unter einander gemengt werden. Die Retorte muss vorher an eine trockene Vorlage angepasst und die Fugen mit nasser Blase verbunden werden; diese auch ziemlich wieder trocken sein, ehe man Salz und die Säure hineinbringt. Man stellt hierauf die Retorte in ein Wasserbad und senkt sie so tief wie möglich in das kochende Wasser ein, oder man trifft dabei eine solche Einrichtung, dass die Retortenkugel von dem Dampf des kochenden Wassers umgeben wird, wodurch die Destillation bedeutend rascher geht. Wenn sich die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd verbindet, lässt sie ihr gebundenes Wasser fahren, welches von der Essigsäure aufgenommen wird, und mit welchem diese in Gestalt wasserhaltiger Essigsäure überdestillirt. Aller angewandten Vorsicht ungeachtet wird die übergegangene Essigsäure doch immer mit ein wenig schwefliger Säure vermischt, und nimmt davon den Geruch an. Man kann sie davon reinigen, wenn man ihr einen ganz geringen Antheil braunes Bleisuperoxyd zusetzt, welches mit seinem überschüssigen Sauerstoff die schweflige Säure in wenigen Augenblicken in Schwefelsäure verwandelt, die mit dem Bleioxyde zu einem in Essigsäure unlöslichen Salze verbunden

bleibt. Wenn der erste Zusatz, nachdem er aus dem Braunen in's Weisse übergegangen ist, den Geruch noch nicht weggenommen hat, so setzt man noch einen zweiten Antheil zu, und schüttelt die Säure damit um. Sobald man bemerkt, dass der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist und der Geruch der Essigsäure rein und scharf hervortritt, so wird die letztere von dem Bleioxyde abgefüllt, weil bei längerem Zusammenbleiben der Ueberschuss an Sauerstoff im Bleisuperoxyde durch die Essigsäure ausgeschieden und das Bleioxyd aufgelöst wird. Will man völlig überzeugt sein, dass die Säure kein Blei mehr enthalte, so muss man sie noch einmal umdestilliren; wird sie aber bloss als Riechmittel gebraucht, so ist diess unnöthig.

Soll diese Säure im höchsten Grade concentrirt dargestellt werden, so muss das dazu anzuwendende Bleisalz gehörig verwittert sein. Diess lässt sich zwar in trockener Luft von + 30° bis 40° Wärme bewirken, erfordert aber eine lange Zeit; und versucht man, es durch Wärme zu unterstützen, so schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, und verwittert alsdann noch schwieriger, abgerechnet, dass es leicht brenzlich wird. Es ist daher das Beste, wenn man Gebrauch von einer Luftpumpe machen kann, um das feingeriebene Bleisalz im luftleeren Raume verwittern zu lassen, in welchem man zugleich in einem flachen Gefässe concentrirte Schwefelsäure aufgestellt hat, auf ähnliche Art, wie Th. I. pag. 67. angeführt wurde. Das Salz verliert da in 24 bis höchstens 36 Stunden sein Krystallwasser, und zerfällt zu einem feinen Mehle. Sollte man glauben, die Verwitterung sei nicht recht vollkommen von statten gegangen, so kann man sie noch dadurch vollenden, dass man das herausgenommene Pulver noch eine Stunde lang bei 100° der freien Luft aussetzt, weil es nun nicht mehr schmilzt. Bei der Destillation ist es auch am rathsamsten, keine Schwefelsäure im Ueberschusse zuzusetzen, weil dieselbe gewöhnlich von der Essigsäure grossentheils zu schwefliger Säure reducirt wird. Uebrigens ist es nicht genug, das Bleisalz wasserfrei angewendet zu haben; auch die Schwefelsäure muss in ihrem höchsten Grade von Concentration sein, und daher vor der Anwendung zur Abscheidung alles überschüssigen Wassers eine Zeit lang gekocht werden.

Im Grossen wird nun die höchst concentrirte Essigsäure zu so billigem Preise dargestellt, dass es wohl in der Regel dem Chemiker nicht mehr die Mühe lohnen möchte, sich auf die eben beschriebene Weise diese Säure im Kleinen zu verschaffen. Sie wird im Grossen aus essigsaurem Natron gemacht, einem Salze, welches sehr leicht sein chemisch gebundenes Wasser verliert, und dessen Bereitung einen Theil der Reinigungsoperation ausmacht, welche in den Holzverkohlungs-Fabriken zur Darstellung der Essigsäure aus dem sogenannten Holzessig angewandt wird. 100 Th. vollkommen ausgetrocknetes, wasserfreies essigsaures Natron werden mit 60 Th. gekochter Schwefelsäure vermischt und bei gelinder Wärme im Sandbad destillirt. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure führt bei dieser Methode nicht den Uebelstand wie bei der Anwendung von essigsaurem Bleioxyd mit sich, weil sich damit saures schwefelsaures Natron bildet, dessen überschüssige Säure auf die Essigsäure erst bei einer Temperatur zersetzend einwirkt, wobei die Essigsäure schon übergegangen ist. So wie die Schwefelsäure mit dem Salze vermischt wird, erhöht sich die Temperatur des Gemisches in dem Grade, dass die Essigsäure sogleich überzudestilliren anfängt.

Es ist bis jetzt eben so wenig gelungen, die Essigsäure im wasserfreien Zustande darzustellen, wie die Salpetersäure, Chlorsäure u. m. a., und der höchste Grad der Concentration, welchen wir dieser Säure geben können, ist der, worin sie nur so viel Wasser enthält, als dasjenige Wasser beträgt, welches (wie bei den vorher beschriebenen Säuren) die Stelle eines andern oxydirten Körpers vertritt, und welches bei der Essigsäure 14,89 Procent beträgt.

Die Vorschriften, welche man ehemals für die Darstellung der concentrirten Essigsäure im Allgemeinen anwandte, gingen meist darauf aus, auch den Zutritt dieses Wassers abzuhalten, ohne welches aber die Säure gar nicht zu erhalten ist; auch wird bei allen diesen Bereitungsarten ein Theil der Säure zerlegt, um das nöthige Wasser für einen anderen Theil derselben zu liefern, und was dabei von den Bestandtheilen der Säure übrig bleibt, bildet eine eigene, von Chenevix entdeckte, brennbare, spirituöse Flüssigkeit, die man Brenzessiggeist (*Spiritus pyro-aceticus*) nennt, und wodurch die Essigsäure verdünnt wird.

Die gewöhnlichsten Vorschriften zur Bereitung der Essigsäure, die man ehemals in den Lehrbüchern angab, waren folgende:

1) Man brachte krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd in eine Glasretorte und trieb daraus durch Destillation die Säure aus. Diese Krystalle enthalten zwar diejenige Menge Wasser, welche die Säure bedarf; allein dieses Wasser geht schon bei einer Temperatur fort, bei welcher die Säure noch nicht abgeschieden wird, und ist daher schon entwichen, wenn die Säure sich erst zu verflüchtigen anfängt, daher hierbei auf Kosten der Säure Wasser und Brenzessiggeist gebildet wird. In der Retorte blieb ein Gemenge von Kohle, Kupferoxydul und metallischem Kupfer zurück; im Halse derselben sass gewöhnlich ein weisses oder grünliches Sublimat von essigsaurem Kupferoxydul, und die Säure war oft von übergegangenem Kupfersalze grünlich.

2) Man vermischte wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd mit verwittertem essigsauren Bleioxyd und destillirte das Gemenge. Die erhaltene Säure war gewöhnlich brenzlich und enthielt viel schweflige Säure.

3) Man vermischte 3 Theile verwittertes essigsaures Natron mit 8 Th. geschmolzenem und dann fein geriebenem sauren schwefelsauren Kali, worauf man das Gemenge destillirte. Das Destillat war aber stark von schwefliger Säure verunreiniget.

Die concentrirte wasserhaltige Essigsäure, welche auch Westendorfischer Essig oder Radikalessig genannt wird, ist farblos und hat einen beissenden, scharf sauren Geschmack und einen eigenthümlichen, stechend sauren, angenehmen und erquickenden Geruch. Bei $+4^{0}$ bis 5^{0} erstarrt sie zu einer, aus breiten Blättern bestehenden krystallisirten Masse, und wenn man beim Destilliren derselben, nach der oben gegebenen Vorschrift, die Vorlage durch Einlegen in Eis abkühlt, so krystallisirt sie gewöhnlich schon in der Vorlage und im Retortenhalse.

Das spec. Gewicht derselben ist = 1,063, wiewohl Richter behauptet, dass, wenn sie mit ihrem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure gemengt und destillirt wird, dasselbe bis 1,07 gehen soll, und wenn man bei der Destillation das zuletzt Uebergehende besonders auffange, diess 1,08 wiegen soll; allein dieses letzte Destillat ist brenzlich und muss über völlig wasserfreies essigsaures Natron undestillirt werden.

Während einer literärischen Streitigkeit, welche durch Fourcroy's Behauptung, dass die Essigsäure und Ameisensäure einerlei Säuren wären, veranlasst wurde, und wobei man das ganz ungleiche specifische Gewicht beider Säuren in concentrirtem Zustande als Gegenbeweis anführte, wurde von Gehlen die Beobachtung gemacht, dass eine Essigsäure von grösserem spec. Gewichte nicht selten eine geringere Menge Alkali zur Sättigung erfordere, als eine Säure von geringerem Gewichte, und man erklärte dieses aus der verschiedenen Menge Brenzessiggeist, welche bei den verschiedenen Arten der Bereitung in ungleichen Verhältnissen gebildet werden kann. Durch Mollerat's Versuche ist jedoch diese Erscheinung dahin aufgeklärt worden, dass sie ihren Grund in einem anderen Umstande hat. Die höchst concentrirte Essigsäure wird nämlich durch Zusatz einer gewissen Menge Wasser condensirt und gewinnt dadurch an spec. Gewicht; was aber dann darüber zugesetzt wird, vermindert das spec. Gewicht. Das Resultat von Mollerat's Versuchen ist folgendes: Eine möglichst concentrirte Essigsäure von 1,063 spec. Gewichte wurde fortschreitend mit Wasser vermischt und gewogen. Folgende Tabelle, in welcher 110 Theile Essigsäure auf den angegebenen Wassergehalt gerechnet sind, giebt die hierbei aufgefundenen Verhältnisse an;

Essigsäure.	Wasser.	Spec. Gewicht.
110	0,0	1,0630
—	10,0	1,0742
—	22,5	1,0770
—	32,5	1,0791
—	43,0	1,0763
—	55,0	1,0742
—	66,5	1,0728
—	97,5	1,0658
—	108,5	1,0637
—	118,2	1,0630

Wir ersehen daraus, dass das Gewicht der Säure sich bis zu 1,0791 erhöht, und dass bei diesem Gewichte 100 Th. Säure $\left(\frac{100.\ 32,5}{110} = \right)$ 29,545 Theile Wasser aufnehmen. Ich habe schon oben angeführt, dass die concentrirte Säure von 1,063 spec. Gewichte 14,89 Procent Wasser enthält; 29,54 ist aber

nahe das Doppelte dieser Menge, welche hier die Säure unter Wärmeentwickelung als chemisch gebundenes Wasser aufnimmt. Die erste Portion Wasser enthält genau $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als die Essigsäure, wie wir in der Folge sehen werden, und wenn dann noch doppelt so viel hinzukommt, so enthalten das Wasser und die Säure gleiche Mengen Sauerstoff. Was noch darüber zugesetzt wird, dient als Lösungsmittel bloss zur Verdünnung der Säure, und vermindert daher das spec. Gewicht derselben.

Die Essigsäure lässt sich leicht entzünden, wenn sie in offenen Gefässen bis zum Sieden erhitzt wird, und brennt mit blauer Flamme, beinahe wie Alkohol. Sie muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, weil sie sonst Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und verdünnt wird. Die concentrirte Essigsäure wird bloss als Riechmittel gegen ansteckende Seuchen und zur Wiederbelebung Ohnmächtiger benutzt. Sie kommt im Handel zuweilen unter dem Namen des sauren Riechsalzes (*Sel de vinaigre*) in kleinen Fläschchen vor. Gewöhnlich sind diese mit schwefelsaurem Kali gefüllt, in dessen Zwischenräume die Säure hineingegossen ist, wodurch sie das Ansehen eines Salzes bekommt. Man glaubte eine Zeit lang, die Säure in dem gewöhnlichen Essig unterscheide sich von der concentrirten, und nannte daher jene: essige Säure (*Acide aceteux*). —

Die Essigsäure besteht aus 47,536 Theilen Kohlenstoff, 5,822 Th. Wasserstoff und 46,642 Th. Sauerstoff, und ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. h. 15,547. Diese Zusammensetzung entspricht 4 Atomen Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff. Ihr Atom wiegt 643,189 und wird durch $\overline{A}$ ausgedrückt. Diesem Zeichen, welches der Anfangsbuchstabe des Wortes Aceticum ist, wurde als kürzerem Ausdruck vor einer zusammengesetzteren Bezeichnungsweise, wie z. B. $C^4\ H^6\ C^3$ sein würde, der Vorzug gegeben. Auf gleiche Weise wählen wir für die übrigen Säuren mit zusammengesetztem Radikal die Anfangsbuchstaben ihrer Namen, und setzen einen horizontalen Strich darüber, um sie dadurch von den Zeichen der einfachen Körper, welche dieselben Anfangsbuchstaben haben, zu unterscheiden.

Die wasserhaltige Essigsäure von 1,063 besteht aus 1 Atom Essigsäure und 1 At. Wasser, = $\dot{H}\bar{A}$; die von 1,79 spec. Gewicht enthält 3 Atome Wasser, = $\dot{H}^3\bar{A}$.

Man glaubte früher, die Essigsäure enthalte auch Stickstoff, weil man bei der trockenen Destillation von essigsauren Salzen bisweilen Ammoniak erhielt; allein man fand nachher, dass diess von unreinem Salze herrühre. Die Essigsäure wird nur zu einem geringen Theile zerstört, wenn sie destillirt, oder in Gasgestalt durch glühende Glasröhren geleitet wird. Wenn man sie hingegen durch ein glühendes eisernes Rohr leitet oder ein essigsaures Salz destillirt, so wird sie vollkommen zerlegt und in Wasser, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, und zum grössten Theile in Brenzessiggeist verwandelt, welcher letztere schwerer als Alkohol, aber leichter als Wasser ist, und einen durchdringenden nicht unangenehmen Geruch hat.

Die Essigsäure ist ein Lösungsmittel für mehrere organische Stoffe, zum Beispiel Campher, Pflanzenleim, Gummiharze, Harze, den Faserstoff des Blutes, Eiweiss u. s. w.

2. Weinsäure. (Weinsteinsäure.)

Die Bereitung dieser Säure wurde zuerst von Scheele angegeben. Man erhält sie aus dem Weinstein, einem aus Weinsäure und Kali bestehenden sauren Salze, welches sich im gährenden Weine absetzt. Man bereitet sie am besten auf folgende Weise:

Gereinigter Weinstein (*Cremor tartari*) wird mit Wasser gemengt und bis zum Kochen erhitzt, dann fein geriebene Kreide zugesetzt, so lange als noch ein Aufbrausen stattfindet. 4 Theile gereinigter Weinstein erfordern ungefähr 1 Th. kohlensaure Kalkerde oder Kreide. Die Säure, welche der Weinstein im Ueberschusse enthält, verbindet sich mit der Kalkerde zu weinsaurem Kalke und wird in Gestalt eines weissen Pulvers gefällt. Die übrige Flüssigkeit enthält nun neutrales weinsaures Kali, und sie wird, wenn dieses für Apotheken bestimmt ist, zur Trockne abgedampft und das neutrale Salz krystallisirt. Um die Säure vom Kalke durch Schwefelsäure abzuscheiden, verfährt man auf folgende Weise: Man wiegt, um zuerst die Menge der anzuwendenden Schwe-

felsäure zu bestimmen, eine etwas grössere Menge kohlensauren Kalk ab, als zur Sättigung erfordert wird, und setzt davon dem Gemische des sauren weinsauren Kali's mit Wasser bis zur Neutralisirung zu. Das, was davon übrig bleibt, wird gewogen und zeigt an, wieviel davon aufgegangen ist. Auf 100 Theile angewendeten kohlensauren Kalk nimmt man $97\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, die mit 10- bis 16mal soviel Wasser verdünnt wird. Nach 24stündiger Digestion wird das Gemenge durch Papier filtrirt, der abgesetzte schwefelsaure Kalk mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Durchfiltrirte auf einem flachen Glas- oder Porzellangefässe, bei ganz gelinder Wärme, bis zur Syrupsdicke abgedampft. Der Gyps, welcher sich unterdessen allmählig abgesondert, wird abfiltrirt, und die klare Lösung auf einer lauwarmen Stelle der weiteren allmähligen Abdunstung überlassen, wobei die Säure in regelmässigen, klaren Krystallen anschiesst. Diese werden herausgenommen, in etwas kaltem Wasser abgespült, und auf Löschpapier getrocknet. Die zurückgebliebene Flüssigkeit dunstet man von Neuem ab und überlässt sie dem langsamen Krystallisiren, so lange noch etwas krystallisiren will. Die Krystalle, welche gewöhnlich gelb sind, werden von Neuem in reinem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt.

Bei diesem Verfahren kann die Säure auf zweierlei Weise verunreinigt werden, nämlich entweder durch zu viele Schwefelsäure, oder durch noch unzerlegten weinsauren Kalk. Im erstern Falle wird die Säure beim Abdampfen leicht braun; auch lässt sich die Schwefelsäure durch Barytsalze oder Bleiessig entdecken, wenn der Niederschlag, welchen diese darin bilden, durch einen Zusatz von Salpetersäure nicht wieder aufgelöst wird. Ein Ueberschuss von unzerlegt gebliebenem weinsauren Kalk benimmt der Säure ihre Krystallisirbarkeit, und man erhält damit einen dicken Syrup, aus welchem nichts anschiesst; durch ein wenig Schwefelsäure lässt sich diesem aber abhelfen.

Es ergiebt sich daraus, dass immer ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure erforderlich ist, wenn man durch dieses Verfahren krystallisirte Weinsäure erhalten will. Wenn die Säure während des Abdunstens braun wird, so kann man

sie durch einen Tropfen chlorsaures Kali oder durch Kochen mit gut durchgebrannter Holzkohle entfärben.

Man kann die weinsaure Kalkerde auch durch Zerlegung des Weinsteins mit Aetzkalk bereiten. Man erhält sie dadurch in grösserer Menge, als durch die Zerlegung mit Kreide; die Masse enthält aber sehr oft einen Ueberschuss von Kalkerde und kohlensaurem Kalk, wesshalb sich die zur Abscheidung der Weinsäure erforderliche Menge Schwefelsäure nicht bestimmen lässt. Das zurückbleibende, durch den Kalk von seiner Weinsäure befreite, Kali enthält einen Antheil von weinsaurem Kalk aufgelöst, durch welchen es die Eigenschaft erhält, dass es, bis zu einem gewissen Grade eingekocht, in der Wärme zu einer undurchsichtigen Gallerte gerinnt, welche beim Erkalten wieder klar und flüssig wird. Endlich, so kann man auch aus dem, bei der obigen Darstellungsweise erhaltenen neutralen weinsauren Kali die Weinsäure gewinnen, indem man dieses Salz mit einer Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem Bleioxyd niederschlägt, und den wohl ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt.

Die Weinsäure krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche. Bei langsamer Krystallisation vergrössern sich zwei der Seitenflächen in der Art, dass die Krystalle tafelförmig werden. In der Luft sind sie unveränderlich und verlieren ihren Wassergehalt nicht, selbst wenn sie bis zum Zersetzen erhitzt werden. Das Wasser kann nur durch Zusatz eines Körpers daraus entfernt werden, zu welchem die Säure eine grössere Verwandtschaft hat. Die Weinsäure ist daher im wasserfreien und isolirten Zustande noch unbekannt. Die krystallisirte enthält 11,85 Procent Wasser, aber kein Krystallwasser.

Die Weinsäure wird durch Destillation leicht zerlegt und giebt dabei Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel, kohlensaures Gas, Kohlenwasserstoffgas, und zwei von der Weinsäure ganz verschiedene krystallisirbare Säuren; in der Retorte bleibt Kohle zurück. Je schwächer die Hitze bei dieser Destillation ist, und je langsamer diese geht, um so mehr erhält man von den Säuren, um so mehr Kohle bleibt in der Retorte zurück, und um so weniger Brandöl erzeugt sich. Der Essig, welchen man dabei erhält, riecht und schmeckt

nach dem brenzlichen Oele, und wurde früherhin brenzliche Weinsäure genannt.

Die Weinsäure ist in Wasser sehr leicht löslich. 1 Theil siedendheisses Wasser löst 2 Th. krystallisirte Weinsäure auf. Eine verdünnte Auflösung zersetzt sich nach und nach in der Luft, indem sie schimmelt und sich zum Theil in Essig verwandelt. Auch im Alkohol ist die Weinsäure löslich.

Von Salpetersäure wird die Weinsäure in Oxalsäure und Aepfelsäure umgeändert. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird sie in eine eigenthümliche Säure umgeändert, welche eine Verbindung von Schwefelsäure mit den Bestandtheilen der Weinsäure enthält. Man erhält diese Säure, wenn man Weinsäure in Schwefelsäure auflöst, nach einigen Stunden die Lösung mit Wasser vermischt, und hierauf mit kohlensaurem Kalk sättigt, wobei sich schwefelsaurer Kalk niederschlägt, aber das Kalksalz der neugebildeten Säure aufgelöst bleibt und krystallisirt erhalten werden kann. Diese Säure gehört zu einer eignen Klasse von Säuren, welche die Schwefelsäure mit vielen anderen Körpern bildet, und worauf ich in der organischen Chemie ausführlicher zurückkommen werde. Die hier erwähnte Säure ist noch nicht weiter untersucht worden.

Die Weinsäure besteht aus 36,81 Th. Kohlenstoff, 3,00 Th. Wasserstoff und 60,19 Th. Sauerstoff, was 4 Atomen Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff entspricht. Ihr Atom wird durch $\overline{T}$ vorgestellt und wiegt 830,709. Ihre Sättigungscapacität ist 12,04 und ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Sie hat grosse Neigung, saure Salze und Doppelsalze zu bilden. — Die wasserhaltige krystallisirte Säure besteht aus 1 Atom Säure und 1 At. Wasser, $\dot{H}\overline{T}$.

Die Weinsäure wird in der Färbekunst, in der Medicin, und zur Bereitung von Limonadepulver gebraucht. In der analytischen Chemie dient sie zur Entdeckung von Kalisalzen, in deren concentrirter Auflösung sie einen körnig krystallinischen Niederschlag bildet, welcher saures weinsaures Kali (Weinstein) ist.

Säuren, in welche die Weinsäure durch Einwirkung höherer Temperatur verwandelt wird. Wird Weinsäure

in einer Glasretorte erhitzt, bis sie ungefähr $\frac{1}{10}$ an Gewicht verloren hat, so bleibt eine gelbliche aufgeblähte Masse zurück, die sich, so lange sie heiss ist, in Fäden ziehen lässt, und nach dem Erkalten durchsichtig und gummiartig ist. An der Luft zieht sie allmählig Feuchtigkeit an; wird sie aber mit Wasser übergossen, so quillt sie, indem sie unklar wird, auf, und scheint sich nicht aufzulösen; allein einige längere Zeit mit dem Wasser in Berührung gelassen, wird sie davon vollständig aufgelöst. Es ist diess eine Säure, welche bei der Sättigung mit Basen ganz andere Salze als die Weinsäure giebt*); lässt man sie oder ihre Salze aber eine Zeit lang mit Wasser in Berührung, so nimmt die Säure darin wieder die ursprünglichen Eigenschaften der Weinsäure an. Braconnot, der dieses Verhalten zuerst beobachtete, hält diese Säure für eine isomerische Modification der Weinsäure. Wenn es einerseits sehr möglich ist, dass diess in der That sich so verhält, so ist es doch andererseits durchaus nicht bewiesen, und die Zurückverwandlung in Weinsäure könnte auch darin bestehen, dass von der neuen Säure die Bestandtheile des Wassers auf eine solche Weise gebunden werden, dass sie dadurch die ursprüngliche Zusammensetzung der Weinsäure und damit auch die Eigenschaften derselben wieder erlangt.

Brenzweinsäure (*Acidum pyrotartaricum*). Diese Säure ist von Valentin Rose entdeckt und untersucht worden. Später haben sich damit beschäftigt Vauquelin, Göbel und Gruner und aus des Letzteren Arbeit ist das Folgende entlehnt. Am besten erhält man diese Säure durch eine langsame Destillation der Weinsäure. Auch kann sie aus einigen, besonders den sauren weinsauren Salzen erhalten werden, allein in geringerer Menge. Aus rohem Weinstein, aus weinsaurer Kalkerde und weinsaurer Baryterde erhält man sie nicht.

Das bei dieser Operation in die Vorlage übergegangene

*) Ihre Salze mit Kali und Natron sind gummiartig; mit Kali giebt sie keinen Weinstein, wie die Weinsäure. Ihre Salze mit Kalkerde und Talkerde sind im feuchten Zustande schwerlöslich und erdig, im getrockneten dagegen gummiartig, durchsichtig. In kochendem Wasser schwellen sie auf und bekommen das Ansehen von Kleister.

Destillat wird durch Filtration vermittelst eines nass gemachten Filtrums von dem Brandöl befreit; die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt, und das entstandene brenzweinsaure Bleioxyd auf ein Filtrum genommen und ausgewaschen. Es wird hierauf mit Wasser angerührt, und entweder mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt. In beiden Fällen wird die abgeschiedene Säure vom Wasser aufgelöst, und es bleibt im ersteren Falle schwefelsaures Bleioxyd, und im zweiten Schwefelblei ungelöst. Die mit Schwefelwasserstoffgas abgeschiedene Säure behält hartnäckig einen unangenehmen Geruch. Die wässrige Auflösung der Säure wird im Wasserbade bis zu einer gewissen Concentration abgedampft und dann auf einem flachen Gefässe freiwillig verdunsten gelassen, während dessen sie in Krystallen anschiesst.

Eine andere Bereitungsmethode besteht darin, dass man das Destillat mit kohlensaurem Baryt sättigt, wodurch man eine Lösung von essigsaurem und brenzweinsaurem Baryt erhält. Man concentrirt dieselbe durch Verdunstung, und vermischt sie darauf mit Alkohol, welcher das brenzweinsaure Salz niederschlägt, das essigsaure aber aufgelöst behält. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst, und die Baryterde mit Schwefelsäure niedergeschlagen, mit der Vorsicht, dass keine überschüssige Schwefelsäure hinzugesetzt werde, worauf die Flüssigkeit, wie oben, zum Krystallisiren verdunstet wird.

Die erhaltenen Krystalle bilden theils kleine, sternförmig zusammengehäufte vierseitige Nadeln, theils kugelförmig vereinigte kleine Blättchen. Sie sind farblos und durchsichtig, haben keinen Geruch, aber einen angenehm sauren Geschmack. Bei + 100° schmilzt die krystallisirte Säure und verliert 8 Procent Wasser. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer strahligen Masse. Einer Temperatur von + 80° ausgesetzt, verliert sie dieses Wasser, ohne zu schmelzen. Diess ist jedoch nicht ihr ganzer Wassergehalt; sie behält noch 13 Procent zurück, welches sie nur bei der Vereinigung mit einem anderen oxydirten Körper fahren lässt. Bei + 105° raucht sie in der Luft in weissen Dämpfen weg. In einem Platinlöffel rasch erhitzt, geräth sie in's Kochen, lässt sich

dann entzünden und verbrennt mit blauer Flamme. In Destillationsgefässen geht ein grosser Theil der Säure unverändert über, ein anderer aber wird zerstört; die Masse wird dabei dunkler, und hinterlässt ein Harz; in dem Retortenhalse findet man die Säure strahlig krystallisirt, und in der Vorlage zwei Flüssigkeits-Schichten, von denen die untere eine concentrirte Auflösung der Säure in Wasser ist, die obere ebenfalls eine Auflösung der Säure, aber in einer flüchtigen Flüssigkeit, einer Art flüchtigen Oels von süssem Geschmack und angenehmen Geruch.

Bei + 15° wird ein Theil Brenzweinsäure von 3 Th. Wasser aufgelöst. Die wässrige Lösung hat grosse Neigung, sich zu zersetzen. Selbst beim Verdunsten derselben in gelinder Wärme erhält man nur einen Theil der Säure in ungefärbten Krystallen, indem sich ein anderer Theil in eine gelbe zähe Masse verwandelt, wie es scheint, unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure. Wahrscheinlich geht diese Veränderung durch den Einfluss der Luft vor sich. Auch in Alkohol und Aether ist die Brenzweinsäure löslich. Leitet man Chlor in ihre concentrirte wässrige Lösung, so wird ihre Zusammensetzung verändert. Gruner glaubt, dass sie dabei in Citronensäure umgewandelt werde. Von Salpetersäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, und erstere kann davon abdunsten, ohne sie zu verändern; aber in der Wärme zersetzen sie einander, es entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure, und ein grosser Theil der Säure wird in eine gelbe Substanz umgeändert. Von Schwefelsäure wird die Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, in der Wärme wird sie zersetzt. Chlorwasserstoffsäure scheint ohne Wirkung darauf zu sein.

Die Brenzweinsäure besteht, nach Gruner's Analyse, aus 41,140 Kohlenstoff, 5,0375 Wasserstoff und 53,3225 Sauerstoff, entsprechend 4 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist 13,455, und ist $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Ihr Atom wiegt 743,1885. Für die sogenannten Brenzsäuren ist bis jetzt noch kein einfaches Zeichen angenommen worden. Es ist bemerkenswerth, dass diese Säure dasselbe Radikal wie die Essigsäure enthält, aber verbunden mit 1 Atom Sauerstoff mehr, als in der Essigsäure. Die bei 100° verwitterte Säure besteht aus 1 At.

Säure und 1 At. Wasser. Der Wassergehalt der krystallisirten Säure stimmt mit keinem einfachen Atom-Verhältniss, und scheint auf einer nicht richtigen Bestimmung zu beruhen.

Eine zweite Brenzweinsäure, die noch keinen besonderen Namen enthalten hat, bildet sich ebenfalls bei der Destillation der Weinsäure. Sie wurde zuerst von Gruner beobachtet. Wird das bei der Destillation der Weinsäure erhaltene Destillat im Wasserbade bis zur Syrupsdicke abgedunstet und alsdann destillirt, so geht zuerst Brenzweinsäure über und zuletzt folgt eine andere Säure, die im Retortenhals in feinen Nadeln krystallisirt. Diese Säure ist im Wasser sehr schwer löslich; in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und Essigsäure ist sie leichter löslich; letztere ist die Ursache, dass sie sich in dem bei der ersten Destillation übergehenden Destillat aufgelöst erhält. Sie kann umsublimirt werden. In offenen Gefässen rasch erhitzt, wird sie leicht zerstört unter Zurücklassung von Kohle. Sie ist eine sehr schwache Säure, und aus den Auflösungen ihrer Salze wird sie selbst durch Essigsäure gefällt. Dagegen schlägt sie aus essigsaurem Bleioxyd ein unlösliches krystallinisches Salz nieder. Sie ist noch wenig untersucht.

3. Citronensäure.

Auch diese Säure wurde durch den unvergesslichen Scheele entdeckt. Sie findet sich in verschiedenen Pflanzensäften, z. B. in den Citronen, Tamarinden, unreifen Weinbeeren, Preisselbeeren, Hahnbutten u. m. a. In grösster Menge enthält man sie aus dem Citronensaft, wenn derselbe in zinnernen oder gläsernen Gefässen mit Eiweiss abgeklärt, dann geseiht, nochmals erhitzt und mit fein geriebener Kreide gemengt wird, so lange noch ein Aufschäumen stattfindet. Die im Citronensafte enthaltene Citronensäure verbindet sich dabei mit der Kalkerde zu citronensaurem Kalke, welcher sich niederschlägt. Man bringt ihn auf den Filtrirapparat, und wäscht ihn so lange aus, als das durchgehende Wasser noch gefärbt ist, worauf man ihn trocknet. Die Citronensäure wird daraus durch Schwefelsäure abgeschieden, eben so wie die Weinsäure aus dem weinsauren Kalk. Die erhaltene Säure wird mit derselben Vorsicht zur Krystallisation gebracht, wie ich oben angegeben habe. Ein Ueberschuss von

citronensaurem Kalke hindert das Krystallisiren der Säure. Die Schwefelsäure lässt sich durch Chlorbarium darin entdecken, nicht aber durch Bleiessig, weil das citronensaure Blei in Salpetersäure schwerlöslich ist, und daher vom schwefelsauren nicht unterschieden werden kann. Man nimmt an, dass 7 Quart guter Citronensaft 8 bis $8\frac{1}{2}$ Unzen krystallisirte Citronensäure liefern. — Die gelbe Farbe der Citronensäure kann durch Digeriren mit ein wenig Salpetersäure ohne Veränderung der Säure zerstört werden.

In England, wo die Citronensäure für den Behuf der Kattundruckereien im Grossen bereitet wird, nimmt man auf 10 Pfund mit Citronensaft gesättigter Kreide 9 Pfund Schwefelsäure, von 1,845 specifischem Gewichte, welche mit 56 Pfund Wasser verdünnt wird; der citronensaure Kalk wird mit der Säure ohne Beihülfe äusserer Wärme macerirt. Nach der Zerlegung wird die saure Flüssigkeit abfiltrirt und der Gyps mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das durchfiltrirte saure Liquidum wird über freiem Feuer in einem Bleikessel bis zu 1,13 specifischem Gewichte eingekocht, dann in kleine und flache Kessel ausgegossen, und im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft. Dabei muss man genau auf den Augenblick Acht haben, wo sich ein Salzhäutchen auf der Oberfläche zu zeigen anfängt, und den Kessel sogleich aus dem Wasser nehmen und zum Abkühlen hinstellen. Nach viermal 24 Stunden ist die Krystallisation vor sich gegangen. Versäumt man, den Kessel beim Entstehen des Salzhäutchens sogleich herauszunehmen, so ist es leicht der Fall, dass die Säure in weniger als $\frac{1}{2}$ Stunde Zeit zu einer kohlschwarzen Masse zusammenbäckt. Die erhaltenen Krystalle sind gelb und müssen 3- bis 4mal umkrystallisirt werden, um farblos zu werden. Die Mutterlauge, aus welcher sie sich ansetzen, ist schwarz. Um die Citronensäure zu benutzen, die noch in ihr vorhanden ist, wird sie mit Wasser verdünnt und wie der Citronensaft mit Kreide behandelt.

Fourcroy machte den Vorschlag, den citronensauren Kalk im Vaterlande der Citronen zu bereiten und ihn von da in andere Länder zu versenden. Ein Engländer versuchte, diesen Vorschlag in Sicilien auszuführen, und bereitete im Jahre 1809 und 1810 ungefähr 500,000 Pfund citronensauren

Kalk. Indessen machte die Untauglichkeit der Einwohner zur Arbeit den Gewinn davon unbedeutend. Die Jahreszeit erschwerte das Trocknen des citronensauren Kalks, und da er nicht ganz trocken geworden war, erhitzte er sich nach dem Einpacken. Die Fabrikanten mussten die Kreide und die Fässer, die in Sicilien nicht gemacht werden konnten, von England kommen lassen, und wahrscheinlich hat die ganze Einrichtung keinen Bestand gehabt.

Man hat vorgeschlagen, den Citronensaft mit einem Alkali zu sättigen, und sodann mit Bleiessig zu fällen; allein der Citronensaft enthält ausser der Citronensäure, auch Aepfelsäure, Gummi und Extraktivstoff, welche sämmtlich vom Bleizucker niedergeschlagen werden, so dass man auf diese Weise keine reine Säure erhalten kann.

Die Citronensäure kann nicht in wasserfreiem Zustande dargestellt werden; allein unter verschiedenen Umständen erhält man sie mit verschiedenem Wassergehalt. Wird eine bei + 100° gesättigte Auflösung von Citronensäure in Wasser langsam erkalten gelassen, so krystallisirt so viel Citronensäure heraus, als das warme Wasser mehr aufgelöst halten konnte, als das kalte. Die hierbei gebildeten Krystalle werden selten regelmässig oder durchsichtig; ihre Form ist nicht bestimmt. In der Luft, selbst bei + 100°, sind sie ganz unveränderlich. Bei etwas höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer harten, durchsichtigen und farblosen Masse, wie Glas, erstarrt; sie ist in Wasser wieder auflöslich, und ist unveränderte wasserhaltige Citronensäure. Diese Krystalle enthalten $13\frac{1}{3}$ Procent Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{4}$ von dem der Säure ist, und welches sich nicht anders abscheiden lässt, als dass man die Säure an einen andern oxydirten Körper bindet.

Die erkaltete Lösung der Citronensäure, aus welcher man jene Krystalle genommen hat, setzt, wenn man sie auf einem flachen Gefässe freiwillig verdunsten lässt, grosse durchsichtige, wasserklare Krystalle ab. Diese enthalten 17 Procent Wasser, und unterscheiden sich, ausser durch ihr anderes Ansehen und ihre andere Form, auch dadurch von den ersteren, dass sie beim raschen Erhitzen bis zu + 100° in dem in ihnen enthaltenen Wasser schmelzen, dabei

die

die Hälfte ihres Wassers verlieren und wieder erstarren. Legt man diese Krystalle an einen trocknen Ort, dessen Temperatur zwischen + 28° und 50° ist, so verwittern sie, werden mehlig und haben endlich die Hälfte des in ihnen enthaltenen Wassers verloren. Sie behalten dabei nur $8\frac{1}{2}$ Procent Wasser zurück, und dieses Wasser kann nur vermittelst eines anderen oxydirten Körpers abgeschieden werden. In den klaren Krystallen ist das Wasser in einem solchen Verhältniss zur Säure enthalten, dass sich der Sauerstoff der letztern zum Sauerstoff des Wassers = 3:1 verhält; in der verwitterten wasserhaltigen Säure aber ist dieses Verhältniss = 6:1. Im Uebrigen ist zwischen der Säure in diesen beiden Arten verschieden wasserhaltiger Säure kein Unterschied zu bemerken, und die wässrigen Auflösungen beider sind von gleicher Beschaffenheit.

Die Citronensäure hat einen scharf, aber angenehm sauren Geschmack, der besonders angenehm in ihren sauren Salzen ist, wie z. B. im zweifach citronensauren Natron. Hierin unterscheidet sie sich von der Weinsäure, welche mit dem sauren Geschmack etwas Bitteres verbindet, was in ihren sauren Salzen noch unangenehmer wird. Wird die verwitterte Citronensäure einer so hohen Temperatur ausgesetzt, dass sie schmilzt, so wird sie unter Kochen und Entwickelung von Wasserdämpfen gelb, und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben durchsichtigen Masse. Diese enthält nun keine Citronensäure mehr, sondern eine andere Säure, die sich, nebst einer braunen bitteren, extractartigen Substanz, aus den Bestandtheilen der Citronensäure gebildet hat. Die neue Säure bildet krystallinische Körner, die farblos zu erhalten sind. Sie ist in Aether löslich, bildet mit Natron ein körniges Salz, und gleicht in vielen ihrer Verhältnisse einer Säure, die in Verbindung mit Kalkerde in dem Geschlechte Aconitum vorkommt, und darum Aconitsäure genannt worden ist. Je länger man die Citronensäure schmilzt, um so brauner wird sie, um so mehr braune, extractartige Substanz entsteht, und um so weniger von der neugebildeten Säure.

Bei der Destillation giebt die Citronensäure eine eigene Brenzsäure, Wasser, Brandöl, Essig, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Wird die Citronensäure mit einem feuerbeständigen Alkali oder einer

alkalischen Erde genau gesättigt und einer Temperatur zwischen + 180° und 200° ausgesetzt, so wird sie auf eine solche Weise verändert, dass von der Säure eine Quantität Wasser weggeht, die 1 Atom auf 3 Atome Citronensäure ausmacht. Das Salz wird dadurch nicht braun, und kommt es mit Wasser in Berührung, so vereinigt es sich wieder mit derselben Menge der Bestandtheile des Wassers, als es verloren hatte, und wird wieder citronensaures Salz. Was das durch die Hitze veränderte Salz eigentlich sei, hat noch nicht bestimmt werden können. Die sauren Salze der Citronensäure erleiden eine solche Veränderung nicht.

Durch Schwefelsäure wird die Citronensäure in Essigsäure, und durch Kochen mit einer grösseren Menge Salpetersäure wird sie allmählig in Oxalsäure umgeändert; bei Anwendung von wenig Salpetersäure wird sie nicht verändert.

100 Theile Citronensäure erfordern 75 Theile kaltes und 50 Theile kochendes Wasser zur völligen Auflösung. Mit vielem Wasser verdünnt, hat diese Auflösung einen angenehmen sauren Geschmack, kann aber nicht lange aufbewahrt werden, sondern fängt bald an, sich zu zersetzen. Die Citronensäure wird, in Ermangelung frischer Citronen, zur Bereitung von Limonade gebraucht; 2 bis 4 Theile Citronensäure, mit etwas Zucker und Citronenschale versetzt, geben 900 Theilen Wasser einen angenehmen, erfrischenden Geschmack.

Die Citronensäure besteht aus 41,84 Th. Kohlenstoff, 3,42 Th. Wasserstoff, und 54,74 Th. Sauerstoff. Diess entspricht einer gleichen Atomen-Anzahl von jedem Elemente. Da die Sättigungscapacität der Säure in ihren neutralen Salzen $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt oder 13,685 ist, so folgt daraus, dass auf jedes At. Basis 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff in der Säure kommen. Wenn diese dann 1 At. Citronensäure ausmachen, so wiegt dasselbe 730,709. Wir pflegen es mit $\overline{C}$ vorzustellen. — Allein diese Säure kann sich mit Basen in mehreren Verhältnissen verbinden, so dass der Sauerstoff der Säure das 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 8fache vom Sauerstoff der Basis sein kann, und hierunter sind einige von der Art, dass sie sich nicht wohl mit der Annahme von 4 Atomen von jedem Elemente, in einem Atom Citronensäure, in Einklang bringen lassen. Bei ihrer Verbindung mit Wasser haben wir gesehen, dass, wenn sich

der Sauerstoff der Säure zu dem des Wassers = 4:1 verhält, die Säure beim Erhitzen kein Wasser abgeben kann; aber in den Krystallen, worin das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff beider = 3:1 ist, kann sie bei einer ganz gelinden Hitze so viel vom Wasser abgeben, dass zuletzt das Sauerstoff-Verhältniss = 6:1 wird. Da in diesem letzteren Fall der Wassergehalt nicht bei dem Verhältniss bleibt, dass der Sauerstoff in der Säure zu dem des Wassers = 4:1 wird, sondern die Säure so viel Wasser verliert, dass der Sauerstoff der Säure zuletzt das 6fache von dem des Wassers wird, so muss die Säure in den verwitterten Krystallen zum Wasser eine schwächere Verwandtschaft haben, als in denjenigen Krystallen, welche beim Schmelzen kein Wasser verlieren. Eine solche Verschiedenheit in der Verwandtschaft setzt nothwendig auch eine Verschiedenheit der Säure voraus. Hier stellt sich die Ungleichheit heraus, dass in dem einen Falle 1 At. Wasser mit 4 Atomen, und in dem anderen Falle mit 6 Atomen von jedem der Bestandtheile der Säure verbunden ist. — Dem zufolge hat es den Anschein, als könnte das Atom der Citronensäure, nach Umständen, aus 4, 5 oder 6 Atomen von jedem Element zusammengesetzt sein, und als könnten sich die einfachen Atome durch Einwirkung wenig kräftiger Ursachen ohne Widerstand von dem einen Verhältniss zu dem anderen umlegen; dadurch würden dann mehrere Modificationen der Citronensäure entstehen, und zwar von der Art, dass wir sie polymerische nennen würden, oder in welchen die relative Atomen-Anzahl der Elemente dieselbe, die absolute aber verschieden wäre. Nach dieser Ansicht würde die eine Art der Citronensäure-Krystalle bestehen aus 1 At. Citronensäure, die aus 4 Atomen von jedem Elemente zusammengesetzt ist, verbunden mit 1 At. Wasser, und die andere aus 1 At. Citronensäure, welche 6 At. von jedem Element enthält, verbunden mit 2 At. Wasser, von denen das eine weggeht, wenn die Krystalle bei gelinder Wärme verwittern.

Die *Brenzcitronensäure* ist von Lassaigne entdeckt worden. Sie wird erhalten, wenn krystallisirte Citronensäure der trockenen Destillation unterworfen wird. Man erhält dabei ein schweres, brenzliches Oel und ein saures, darüber schwimmendes Wasser. Das Oel enthält sehr viel Säure,

welche entweder durch Auswaschen mit vielem Wasser oder durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali, oder mit Wasser und kohlensaurem Kalk ausgezogen werden kann. Man reinigt die Säure so, dass die braune Auflösung, nachdem sie mit Alkali oder Kalk gesättigt worden ist, mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird, worauf man das Bleisalz auswäscht, mit Wasser anrührt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft. Die Säure krystallisirt in feinen, zusammengewachsenen Nadeln. Diese Säure wird theilweise zersetzt, wenn man sie zu sublimiren versucht, und theilweise unzersetzt verflüchtigt. 1 Theil Säure ist in 3 Theilen Wasser von + 10° auflöslich, und diese Auflösung hat einen scharf sauren Geschmack. Diese Säure ist auch im Alkohol auflöslich. Sie unterscheidet sich von der Citronensäure dadurch, dass sie mit den meisten Salzbasen auflösliche Salze giebt, und nur die Salze von Bleioxyd und Quecksilberoxydul fällt. Lassaigne hat versucht, die Zusammensetzung und Sättigungscapacität dieser Säure zu bestimmen. Er fand darin 47,5 Kohlenstoff, 43,5 Sauerstoff und 9 Wasserstoff; aber die Sättigungscapacität fiel für verschiedene Basen verschieden aus, z. B. für Bleioxyd 7,38, für Baryterde 13,14, und für Kalkerde 54,3, — Umstände, welche zeigen, dass diese analytischen Resultate kein Vertrauen verdienen. Dabei verdient auch bemerkt zu werden, dass die Brenzcitronensäure, wie sie hier nach Lassaigne beschrieben worden ist, in allen Verhältnissen mit dem übereinstimmt, was ich von der Brenzweinsäure angeführt habe. Besonders mache ich aufmerksam auf die Krystalle, auf die Zersetzung bei der Destillation, auf die gleiche Löslichkeit beider im Wasser, auf ihre gleiche Sättigungscapacität, wenn man zur Vergleichung den brenzcitronensauren Baryt nimmt, welches Salz wahrscheinlich das richtigste Resultat gegeben hat. Die Verschiedenheit in der angegebenen Zusammensetzung bedeutet wenig, da die Analyse der Brenzcitronensäure offenbar fehlerhaft ist.

4. Aepfelsäure.

Diese Säure wurde zugleich mit der Citronensäure von Scheele, bei seinen Untersuchungen der sauren Pflanzensäfte, entdeckt. Sie findet sich am häufigsten im Safte unreifer saurer Aepfel, in den Berberisbeeren, Schlehen, Vogelbeeren und Fliederbeeren, mit sehr wenig Citronensäure verbunden. Zu gleichen Theilen mit Citronensäure ist sie enthalten in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, der Frucht des Weissdorns, in den Kirschen, Moltbeeren, Erdbeeren und Himbeeren. In Verbindung mit Ameisensäure findet sie sich in den Ameisen, und mit Kalk in den meisten Pflanzensäften.

Um die Aepfelsäure zu gewinnen, sättigt man Aepfelsaft mit kohlensaurem Kali, filtrirt das gesättigte Salz und fällt es mit Bleizucker, wobei das Blei sich mit der Aepfelsäure vereinigt und sich mit ihr niederschlägt. Das äpfelsaure Blei wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei die Aepfelsäure sich abscheidet und dann durch Abdampfung concentrirt werden kann. Auch kann man sie erhalten, wenn man den Saft des Hauslauchs (*Sempervivum tectorum*), welcher sehr viel äpfelsauren Kalk enthält, mit Bleizucker niederschlägt und den erhaltenen Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt. Die beste Art, die Aepfelsäure rein und in hinlänglicher Menge zu erhalten, wurde vor einigen Jahren von Donovan aufgefunden. Man sammelt gefrorene Vogelbeeren ein, presst den Saft aus ihnen aus, kocht diesen wie gewöhnlich auf, klärt ihn mit etwas Hausenblase oder noch besser mit Eiweiss, und digerirt ihn dann mit kohlensaurem Blei, welches in kleinen Gaben zugesetzt wird, so lange, als noch ein Aufschäumen entsteht. Dabei bildet sich äpfelsaures Bleioxyd, welches in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, und zum grössten Theile ungelöst bleibt, und wovon das wenige aufgelöste beim Erkalten sich wieder absetzt. Dieses erhaltene äpfelsaure Bleioxyd wird einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, um den etwa noch zurückgebliebenen Vogelbeersaft davon zu entfernen. Man kocht es hierauf mit destillirtem Wasser und filtrirt die Lösung, sobald sie gesättigt ist, noch kochend heiss, woraus nachher beim Erkalten das Bleisalz in weissen, silberglänzenden Schuppen an-

schiesst. Das ungelöste kocht man mit einer neuen Portion Wasser und lässt es erkalten. Die erste Solution, aus welcher sich die Krystalle bereits abgesetzt haben, ist gewöhnlich etwas gelblich und wird daher weggegossen; die andere hingegen ist farblos und wird zur Auflösung neuer Mengen des noch nicht aufgelösten Salzes benutzt, um dasjenige nicht verloren gehen zu lassen, was nach jedem Anschiessen in der Mutterlauge zurückbleibt.

Um die erzeugten Krystalle vollkommen rein zu erhalten, müssen sie noch einmal umkrystallisirt und desshalb in kochend heissem Wasser aufgelöst werden, wobei man wohl in Acht nehmen muss, dass man nicht zuviel Salz auf einmal in das kochende Wasser bringe, weil das ungelöste sonst auf dem Boden des Gefässes schmilzt, sich an das Glas fest ansetzt und bei verstärkter Hitze leicht braun werden kann.

Nach Wöhler sollen nicht die gefrorenen, sondern im Gegentheil die noch nicht ganz reifen Vogelbeeren die meiste Aepfelsäure enthalten. Nach ihm soll man den geklärten, und mit 3- bis 4mal so viel Wasser verdünnten Saft bis zum Kochen erhitzen und während des Kochens so lange nach und nach eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzugiessen, als noch eine Trübung erfolgt. Der Niederschlag enthält fremde Substanzen, die mit Bleioxyd niederfallen, und das äpfelsaure Bleioxyd bleibt aufgelöst. Die Flüssigkeit wird kochendheiss vom Niederschlag abfiltrirt. Sie trübt sich sogleich und setzt ein unreines, pulveriges Bleisalz ab, von welchem man sie noch heiss abgiesst. Beim Erkalten setzt sie das äpfelsaure Bleioxyd in blendendweissen Krystallnadeln ab.

Das auf die eine oder andere Art erhaltene Bleisalz wird nachher zu feinem Pulver gerieben, mit Wasser angerührt und durch dasselbe ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Es bildet sich Schwefelblei und die frei werdende Aepfelsäure löst sich im Wasser auf. Die abfiltrirte Auflösung wird zur Syrupsdicke abgedampft, worauf die Säure krystallisirt.

Allein die so erhaltene Säure ist keineswegs rein, sie enthält gewöhnlich Citronensäure, Weinsäure und selbst weinsaure Kalkerde, welches letztere Salz bisweilen in wohl

ausgebildeten Krystallen aus der so dargestellten syrupdicken Aepfelsäure anschiesst. Denn wie rein auch das äpfelsaure Bleioxyd aussehen mag, so ist es doch immer mehr oder weniger durch citronensaures und weinsaures Bleioxyd und weinsauren Kalk, welche Salze in Wasser ebenfalls nicht ganz unauflöslich sind, verunreinigt.

Um diese Verunreinigungen zu entfernen, giebt Liebig folgende Vorschrift zur Darstellung reiner Aepfelsäure: Man schlägt den geklärten Vogelbeersaft mit essigsaurem Bleioxyd nieder. Der käsige Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd hat die Eigenschaft, nach Verlauf von etwa 24 Stunden sich in Gruppen von Krystallen verwandelt zu haben. Diese sind mit einem schleimigen flockigen Niederschlag umgeben, welcher den Farbestoff des Saftes in Verbindung mit Bleioxyd enthält. Diese schleimigen Flocken werden durch Abspülen mit Wasser leicht von dem schweren krystallinischen äpfelsauren Blei getrennt. Das so erhaltene, noch unreine Salz wird nun in einer Porzellanschale so lange mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis es seine körnige Beschaffenheit verloren hat. Zu der gleichförmigen breiartigen Masse, welche schwefelsaures Bleioxyd, freie Schwefelsäure, Aepfelsäure, Farbestoff, Schleim und die fremden Säuren enthält, setzt man nun eine Auflösung von Schwefelbarium in kleinen Portionen hinzu. Man hört mit dem Zusatz des letzteren auf, sobald eine davon abfiltrirte klare Probe durch Zusatz von Schwefelsäure getrübt wird, also Baryterde aufgelöst enthält.

Bei diesem Zeitpunkte ist der grösste Theil des schwefelsauren Bleioxyds, das absichtlich nicht vorher von der Flüssigkeit getrennt wurde, in Schwefelblei verwandelt, und dieses vertritt nun die Stelle von Kohle, mit welcher man sonst vergeblich die Entfärbung der Flüssigkeit versuchen würde. Die sauer reagirende, kaum gefärbte Flüssigkeit wird nun vom Bodensatz abfiltrirt, mit Schwefelbarium und zuletzt mit kohlensaurem Baryt vollkommen gesättigt und zum Kochen erhitzt. Bei dem Sättigen mit Baryt bildet sich stets ein starker körniger Niederschlag, der weinsaure oder citronensaure Baryterde ist. Nachdem man die Flüssigkeit, die nun eine Auflösung von äpfelsaurer Baryterde ist, davon getrennt hat, erhält man aus letzterer reine Aepfelsäure, wenn die

Baryterde durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abgeschieden wird.

Auch kann man, nach Liebig, die leichte Krystallisirbarkeit des sauren äpfelsauren Ammoniaks zur Darstellung reiner Aepfelsäure benutzen. Man zersetzt in dieser Absicht das unreine äpfelsaure Bleioxyd durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die saure Flüssigkeit vom schwefelsauren Blei ab, und theilt sie in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte wird vollständig mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, die andere Hälfte alsdann zugesetzt und das Ganze zur Krystallisation abgedampft. Obgleich die Flüssigkeit ziemlich stark roth gefärbt ist, so erhält man doch daraus ziemlich reine Krystalle, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhält. Man löst sie in Wasser auf, und schlägt die Auflösung durch essigsaures Bleioxyd nieder. Das vollkommen weisse äpfelsaure Bleioxyd wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelsäure zersetzt.

Die Aepfelsäure krystallisirt schwierig und zerfliesst wieder an der Luft. Sie hat einen sehr sauren Geschmack. Sie ist nicht flüchtig, sondern wird bei der Destillation zersetzt, unter Bildung von Brenzäpfelsäure und Zurücklassung von viel Kohle.

Man hat vermuthet, dass die Aepfelsäure auch durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker gebildet werde, wenn man nämlich Zucker mit einem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure, welche vorher mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt worden, übergiesst und die Masse so lange digerirt, bis sie eine gelbliche Farbe annimmt. Sie wird hierauf mit Kalkerde gesättigt und die gesättigte Flüssigkeit sodann mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch sich äpfelsaures Bleioxyd niederschlägt, welches nach dem Auswaschen, auf die oben angegebene Weise, durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt werden kann. Allein weder die auf diese Weise gewonnene Aepfelsäure, noch das Bleisalz, haben mit der vorher beschriebenen gleiche Eigenschaften, so dass es wohl möglich ist, dass beide nicht einerlei Säuren sind. Die aus Zucker bereitete kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern trocknet zu einer Art von Firniss zusammen, der beim Erhitzen zerlegt wird, sich aufbläht,

einen stechenden Rauch, wie gebrannter Zucker, von sich giebt, und eine Menge von einer blättrigen Kohle zurücklässt. Wenn man sie in Wasser auflöst und sich selbst überlässt, wird sie zerstört, und geht sowohl in die geistige als in die saure Gährung über. Behandelt man sie mit Salpetersäure, so giebt sie Oxalsäure, und wenn durch neuen Zusatz von Salpetersäure keine Oxalsäure mehr erhalten werden kann, bleibt eine starke, mit Salpetersäure gemengte Säure zurück, die beim Abdampfen einen dicken Syrup bildet, welcher keine Krystalle giebt. Diese Säure ist keine Aepfelsäure und ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Bouillon-la-Grange glaubte bewiesen zu haben, dass die Aepfelsäure nichts anderes als eine Verbindung der Essigsäure mit einem extractartigen Stoffe sei; diess ist jedoch durch spätere Versuche widerlegt worden. Donovan, welcher den Unterschied zwischen dem aus Vogelbeersafte bereiteten und dem aus Zucker mit Salpetersäure gewonnenen äpfelsaurem Bleioxyd auffand, glaubte eine neue Säure entdeckt zu haben, die er Vogelbeersäure (*Acidum sorbicum*) nannte; allein Braconnot zeigte, dass diese Säure Aepfelsäure sei, und Vogel fand, dass die aus Zucker bereitete Säure mit der Aepfelsäure nicht einerlei sei. Die aus Zucker gezogene Säure verdient daher eine neue Untersuchung.

Man hat die Aepfelsäure für eine Abänderung der Citronensäure ansehen wollen, von welcher sie sich gleichwohl durch ihre andere Art zu krystallisiren, so wie durch ihr Verhalten zur Kalkerde unterscheidet. Sie giebt damit ein im Wasser lösliches Salz, welches mit einem kleinen Ueberschusse von Säure sich leicht auflöst, und von Alkohol als eine käsige Masse niedergeschlagen wird, die nach dem Auflösen in Wasser und Abdampfen gummiartig wird, wodurch sie sich zugleich von allen anderen vegetabilischen Säuren unterscheidet.

Die Zusammensetzung der Aepfelsäure ist von verschiedenen Chemikern so verschieden angegeben worden, dass man wohl vermuthen könnte, sie haben verschiedene Säuren analysirt. So verhält es sich mit den Resultaten von Vauquelin's, Döbereiner's und Fromherz's Analysen. Die von Prout und Liebig kommen einander am nächsten. Der Erstere fand bei seiner Analyse Zahlen, welche mit 4 Atomen Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff, für ein

Atom Aepfelsäure, übereinstimmen, in welchem Fall sie sich von der Citronensäure nur um 2 Atome Wasserstoff unterscheiden würde. Liebig fand anfänglich 4 At. Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff; allein bei einer späteren, mit besonderer Rücksicht auf den Wasserstoff-Gehalt angestellten Analyse, fand er 4 Atome Wasserstoff darin, das heisst absolut dieselbe Zusammensetzung und Sättigungscapacität wie bei der Citronensäure, woraus also hervorgeht, dass diese, in der Natur so oft zusammen vorkommenden Säuren isomerische Modificationen einer und derselben Zusammensetzungsart sind. Es ist noch nicht bekannt, ob die Aepfelsäure eben so viele Sättigungs-Verhältnisse eingeht, wie die Citronensäure, und ob diese für eine gleiche Neigung zu polymerischen Modificationen sprechen. Uebrigens ist es bekannt, dass die Aepfelsäure Salze von mehreren Sättigungsgraden giebt.

Im reinen Zustande ist die Aepfelsäure ohne Anwendung.

Brenzäpfelsäuren. Wird die Aepfelsäure für sich destillirt, so giebt sie zwei Brenzsäuren, von welchen die eine in flüssiger Gestalt überdestillirt, und die andere sich im Retortenhalse sublimirt. Sie wurden von Braconnot entdeckt und später von Lassaigne weiter untersucht, sind aber dessen ungeachtet noch zu wenig untersucht, als dass man sagen könnte, sie seien ordentlich bekannt.

Wird reine und trockene Aepfelsäure in einer mit Vorlage versehenen Retorte destillirt, so schmilzt die Säure, wird dunkel an Farbe, bläht sich auf, es destillirt eine farblose Flüssigkeit über, und gegen das Ende der Operation sublimiren sich im Gewölbe der Retorte weisse, feine und lange Nadeln. In der Retorte bleibt endlich viele, voluminöse Kohle zurück. Die überdestillirte flüssige Säure hat den Namen Brenzäpfelsäure erhalten. Sie hat einen ausgezeichnet scharfen, sauren Geschmack. Bis zur Hälfte ihres Volumens abgedampft und erkalten gelassen, setzt sich daraus die Säure in prismatischen Krystallen ab. Die krystallisirte Säure verändert sich nicht an der Luft. Bei $+ 47^{\circ},5$ schmilzt sie, und gestehet wieder beim Erkalten zu einer strahligen Masse von Perlmutterglanz. Bei einer noch höheren Temperatur wird ein Theil davon zersetzt und ein anderer sublimirt sich in feinen Nadeln. Auf glühende Kohlen geworfen,

giebt sie einen weissen, erstickenden, sauren Rauch. Diese Säure ist sowohl in Alkohol als Wasser auflöslich. Bei + 10° bedarf sie ihr zweifaches Gewicht Wasser, um aufgelöst zu werden. Nach einem von Lassaigne angestellten, analytischen Versuche mit dem Salze, welches diese Säure mit Baryterde giebt, würde ihre Sättigungscapacität 19,48 sein. Die Salze, welche sie mit anderen Basen giebt, sind durchaus verschieden von denen, welche die Aepfelsäure liefert.

Das Sublimat, welches gegen das Ende der Destillation der Aepfelsäure erhalten wird, ist, nach Lassaigne, wieder eine andere Säure, welche sich wesentlich dadurch von der vorhergehenden unterscheidet, dass sie bei + 12° ihr 212faches Gewicht Wasser zur Auflösung bedarf. Mit Kalk und Baryt scheint sie lösliche Salze zu geben; essigsaures Bleioxyd fällt sie dagegen in weissen Flocken, welche in einem Ueberschusse von Säure auflöslich zu sein scheinen. Sie fällt neutrales schwefelsaures Eisenoxyd rostfarben und trübt salpetersaures Silberoxyd, — Eigenschaften, welche veranlassen, dieselbe mit der Modification der Benzoësäure zu vergleichen, welche bei Destillation von Talg und fetten Oelen erhalten wird.

5. Ameisensäure.

Wenn man die Ameisen reizt, so spritzen sie eine eigene scharfe saure Flüssigkeit von sich, die einen eigenthümlichen, stechenden, angenehmen Geruch und einen sauren, beinahe beissenden Geschmack besitzt. Diese Feuchtigkeit besteht aus einer nicht flüchtigen Säure, der Aepfelsäure, und einer eigenen flüchtigen Säure, die man Ameisensäure nennt.

Man gewinnt sie auf die Weise, dass man eine Partie Ameisen mit einer doppelten Menge Wasser in einer Destillirblase mit Helm und Kühlrohr von Zinn so lange destillirt, bis das Uebergehende anfängt, brenzlich zu werden. Auf der erhaltenen Säure schwimmt zuweilen ein wenig Oel; dieses wird abgenommen, die Säure mit reinem kohlensauren Kali gesättigt, und die Auflösung abgedunstet. Dabei tritt ein Moment ein, wo das Salz sich flüssig erhält, ohne dass etwas Wasser weiter abdampft; sogleich nimmt man es vom Feuer und lässt es unter beständigem Umrühren erkalten, wodurch ein weisses Salzpulver erhalten wird, welches an der Luft

leicht Feuchtigkeit anzieht. Dieses Salz wird mit $\frac{3}{5}$ seines Gewichts Schwefelsäure, von 1,84 specifischem Gewichte, die vorher mit etwas Wasser verdünnt worden, vermischt und destillirt, wobei die concentrirte Ameisensäure in die Vorlage übergeht. Ueberhaupt kann die Ameisensäure auf dieselbe Art, wie die Essigsäure concentrirt werden; doch sind auch dieselben Vorsichtsmassregeln dabei zu beobachten, um die Verunreinigung durch schweflige Säure zu verhüten.

Was mit den Ameisen zugleich in der Blase zurückbleibt, ist ein Gemenge von concentrirter Ameisen- und Aepfelsäure, nebst einigen thierischen Stoffen von den Ameisen. Es wird filtrirt und ausgepresst, und hierauf $\frac{1}{3}$ davon mit fein geriebenem Bleiweiss (kohlensaurem Bleioxyd) digerirt, bis es einen süssen Geschmack annimmt. Der übrige Theil der Säure wird mit einem kohlensauren Alkali oder mit Kreide gesättigt, und von der Bleiauflösung so lange etwas zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, wodurch die Aepfelsäure nebst den thierischen Stoffen vom Bleioxyd gefällt werden. Das dadurch gereinigte ameisensaure Salz wird nun bis zur Trockenheit abgedunstet und mit Schwefelsäure destillirt, wie oben angegeben ist.

Gehlen giebt die Vorschrift, bei Bereitung der Ameisensäure die Ameisen zu zerstossen, mit etwas Wasser zu mengen und auszupressen. Die durchgegangene Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Kali im Ueberschusse gesättigt, hierauf mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd so lange gemengt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Hierauf wird die Flüssigkeit, welche durch das Eisenoxyd von den organischen Stoffen befreit worden ist, mit Alkali genau gesättigt, zur trocknen Masse abgedampft und dieselbe dann mit Schwefelsäure versetzt und destillirt.

Döbereiner hat die interessante Entdeckung gemacht, dass die Ameisensäure künstlich hervorgebracht werden kann. Man erhält sie, wenn 1 Th. krystallisirte Weinsäure, $2\frac{1}{2}$ Th. gepulverter Braunstein und $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure von 1,85, die zuvor mit ihrem 2- bis 3fachen Gewichte Wasser verdünnt worden ist, in einer geräumigen Retorte mit einander vermischt und gelinde erwärmt werden. Es entwickelt sich dabei viel kohlensaures Gas, und die Masse steigt desshalb gern über. Nachdem diese Gasentwickelung aufgehört hat,

wird die Flüssigkeit destillirt. Das Destillat ist verdünnte Ameisensäure, welche durch Sättigung mit Alkali und durch Destillation des trockenen ameisensauren Salzes mit Schwefelsäure concentrirt werden kann. Dieser Prozess lässt sich so erklären, dass der Sauerstoff, welcher durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Mangansuperoxyd im Entwickelungs-Augenblicke in Berührung mit der Weinsäure kommt, Kohlenstoff und Wasserstoff derselben zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, bis endlich Ameisensäure übrig bleibt, welche dadurch nicht weiter verändert wird.

Statt der Weinsäure können, wie man nachher fand, mehrere andere organische Stoffe, namentlich Stärke, zu dieser künstlichen Bildung der Ameisensäure genommen werden. Die vermittelst Stärke dargestellte Säure besitzt anfänglich einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch, den sie bei der Sättigung mit einem Alkali und nachheriger Destillation des eingetrockneten Salzes mit Schwefelsäure verliert. Der Entstehung dieser Säure bei der zersetzenden Destillation der Oxalsäure ist schon bei dieser erwähnt worden, und später werden wir noch mehrere Fälle kennen lernen, wo sich Ameisensäure durch unorganisch chemische Prozesse bildet.

Die concentrirte Ameisensäure hat einen sauren, stechenden, angenehmen Geruch, ganz so, wie gereizte Ameisen. Sollte sie von schwefliger Säure verunreinigt sein, so wird sie durch Bleisuperoxyd auf dieselbe Weise, wie bei der Essigsäure angegeben worden, davon befreit. Sie ist farblos und weniger scharf sauer, als die Essigsäure. Man erhält sie nur im wasserhaltigen Zustande, und sie ist in isolirter Gestalt unbekannt. Ihr specifisches Gewicht in concentrirtem Zustande ist, nach Gehlen, 1,1168, und sie enthält $19\frac{2}{3}$ Procent Wasser. Mischt man sie mit gleichen Theilen reinem Wasser, so wird ihr specifisches Gewicht 1,06, und mit noch 2mal so viel Wasser = 1,0296.

Nach Döbereiner's Beobachtung wird die concentrirte Ameisensäure durch Schwefelsäure zersetzt in Kohlenoxyd, welches als Gas entweicht, und in Wasser, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet. Indem ihr nämlich die Schwefelsäure das chemisch gebundene Wasser entzieht, können ihre Elemente nicht mehr als Ameisensäure verbunden blei-

ben, sondern sie treten zu Wasser und Kohlenoxydgas zusammen.

Fourcroy hielt die Ameisensäure für Essigsäure, die durch ein flüchtiges riechendes Oel verändert sei; allein durch die Versuche von Afzelius, Richter und Süersen wurde es ausgemacht, dass sie von der Essigsäure verschieden ist. Die Ameisensäure und Essigsäure von gleichem specifischen Gewichte neutralisiren ungleiche Mengen von Alkalien und Erden, die letztere mehr, als die erstere; allein die trockenen ameisensauren Salze enthalten weit mehr neutralisirende Basis, als die essigsauren Salze. Beiderlei Salze haben übrigens viele Aehnlichkeit mit einander, unterscheiden sich aber doch durch ihre verschiednen Krystallformen und andere Eigenschaften von einander; so ist z. B. die essigsaure Talkerde in trockener Gestalt eine gummiähnliche Masse, die in der Luft feucht wird, dagegen die ameisensaure Talkerde bei langsamen Abdampfen in kleinen Krystallen anschiesst, die an der Luft sich nicht verändern. Das essigsaure Bleioxyd ist ein leichtlösliches Salz, welches Krystallwasser enthält, und an der Luft verwittert; das ameisensaure Bleioxyd ist sehr schwer löslich und enthält kein Krystallwasser. Der zuverlässigste Unterschied beider liegt in ihrer Zusammensetzung. Die Ameisensäure besteht nämlich aus 32,85 Theilen Kohlenstoff, 2,68 Th. Wasserstoff und 64,47 Th. Sauerstoff, was 2 Atomen Kohlenstoff, 2 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff entspricht. Ihr Atom wird durch $\overline{F}$ bezeichnet und wiegt 465,355. Ihre Sättigungscapacität ist 21,49, oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt.

Die Ameisensäure wird verschiedentlich in der Oeconomie und Medicin angewendet. Man erhält einen starken und wohlschmeckenden Ameisenessig, wenn man Ameisen in kochendheissem Wasser ertränkt, und dieses mit Zusatz von mehr Ameisen so lange digerirt, bis es den verlangten Grad von Säure angenommen hat. Ist der Ameisenessig zu schwach, so zersetzt er sich nach und nach von selbst, wie der gemeine Essig.

6. Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure ist in dem Bernstein enthalten, woher sie den Namen hat. Der Bernstein ist ein fossiles Harz, wel-

ches auf den südwestlichen Küsten der Ostsee vom Meere ausgeworfen wird, welches aber auch in einigen andern Gegenden in der Erde selbst gefunden wird. Nach den Angaben von Lecanu, Serbat und Unverdorben, ist diese Säure auch, wiewohl in sehr geringer Menge, in dem Harze einiger Coniferen enthalten. Aus dem Bernstein erhält man sie durch die trockne Destillation; indessen kann man sie daraus auch erhalten, wenn man denselben in fein gepulvertem Zustand mit Aether behandelt, oder mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali digerirt, wie ich später bei der näheren Beschreibung des Bernsteins zeigen werde.

Die Destillation des Bernsteins kann in einer Glasretorte mit tubulirter Vorlage vorgenommen werden, geschieht aber gewöhnlich fabrikmässig mit vielen Pfunden auf einmal in eisernen Retorten. Der Bernstein giebt dabei zuerst ein gelbliches säuerliches Wasser, welches grossentheils Essig ist; darauf kommt ein dünnes gelbliches Oel, nebst Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäuregas, zu deren Ableitung die Vorlage tubulirt sein muss. Während dessen schiessen zugleich im Retortenhalse und im oberen Theile der Vorlage gelbliche Krystalle an. Das Oel wird nach und nach brauner, und dann erzeugen sich keine Krystalle mehr. Zugleich wird das Oel schwarz und dick wie Pech. Die im Retortenhalse befindlichen Krystalle sind Bernsteinsäure, die mit brenzlichem Oele verunreinigt ist. — Man erhält die Bernsteinsäure besonders häufig aus Fabriken, wo Bernstein zur Firnissbereitung geröstet wird; denn der geröstete Bernstein ist gerade in dem Zeitpunkte, wo die Entwickelung der Säure aufhört, zur Auflösung im Alkohol oder in fetten Oelen am tauglichsten. Man rechnet gewöhnlich auf jedes Pfund Bernstein ein Loth Bernsteinsäure. Nach Barth's Angabe erhält man doppelt so viel Säure, wenn man den Bernstein pulvert, und vor der Destillation mit $\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{16}$ Schwefelsäure und $\frac{1}{24}$ Wasser vermischt und auf einem flachen Gefässe röstet, bis dass die Masse kaffeebraun wird.

Die gewonnene Säure ist gelb oder gelblich braun, und stark durch Oel verunreinigt, wovon sie sich schwer abscheiden lässt. Man löst sie in dem, bei der Destillation des Bernsteins erhaltenen Wasser auf, und seiht sie durch feuch-

tes Papier, wodurch das mechanisch beigemengte Oel zurückgehalten wird. Die durchgeseihte braune Flüssigkeit reinigt man auf folgende Weise: *a*) Man digerirt sie mit thierischer Kohle, am besten mit solcher, die man bei der Berlinerblau-Bereitung erhält, filtrirt sie nachher, und lässt dann die durchgegangene ungefärbte Flüssigkeit zum Krystallisiren abdampfen. Dieses Verfahren reinigt jedoch die Säure nicht von dem beigemengten Oele, sondern benimmt diesem bloss die Farbe. Daher wird die anfangs ungefärbte Flüssigkeit beim Abdampfen nach und nach wieder gelb und braun, weil sich das Oel dabei oxydirt und dunkler färbt. Dass die Säure durch Kochen mit Kohlenpulver ihrer Natur nach verändert werde, wie nach Fourcroy behauptet wird, ist ein Irrthum. — *b*) Die aufgelöste und wieder eingekochte Säure wird in einem Glaskolben sublimirt, jedoch bei möglichst geringer Hitze, indem man nur eine Kohle nach der andern unterlegt. Die erhaltene Säure ist schneeweiss und glänzend. — *c*) Die unreine Säure wird mit hohlensaurem Kali, welches jedoch nicht überschüssig zugesetzt werden darf, gesättigt, das bernsteinsaure Kali darauf mit etwas wenigem von dem oben erwähnten Kohlenpulver gekocht, filtrirt und mit Bleizucker versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte bernsteinsaure Bleioxyd wird hierauf mit kaltem Wasser völlig ausgesüsst und getrocknet. 10 Theile bernsteinsaures Blei erfordern zur Zersetzung 3 Theile Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewichte, die vorher mit 20- bis 30mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Bei dieser Reinigungsart geht zwar ein Theil der Säure selbst mit verloren, weil das bernsteinsaure Blei im Wasser nicht völlig unlöslich ist, allein man bekommt dafür die Säure vollkommen rein. — Man hat auch vorgeschlagen, die Bernsteinsäure durch Kochen mit Salpetersäure zu reinigen, durch welche das Oel, die Säure aber nicht, zerstört wird; allein es entsteht dadurch eine neue Verunreinigung durch die Zersetzungsprodukte des Oels.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in ungefärbten, durchscheinenden Krystallen, welche rechtwinklige Prismen sind, mit 4 auf die Seitenkanten aufgesetzten Flächen zugespitzt, und von 1,55 spec. Gewichte. Diese Krystalle sind wasserhaltige Bernsteinsäure. Sie besitzt einen eigenen schwach säuerlichen

lichen Geschmack, der immer etwas von dem, der Säure anhängenden Oele an sich behält, auch in den bernsteinsauren Salzen fast ungeschwächt bemerkbar ist. Sie ist flüchtig, und lässt sich ohne Rückstand sublimiren, wenn sie vom Oele frei ist. Die mit Kohlenpulver gereinigte Säure enthält ein wenig Oel, welches sie bei der Destillation zurücklässt. 25 Theile kaltes und 3 Theile kochendheisses Wasser lösen 1 Theil Bernsteinsäure auf. Sie wird von kaltem Alkohol schwer, aber von $1\frac{1}{2}$ Theilen kochendem aufgelöst, und wird durch Schwefel- und Salpetersäure nicht zerstört.

Die bernsteinsauren Salze werden durch trockene Destillation zerlegt, und die Säure in brenzliches Oel, Wasser, Essig, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas verwandelt. Die Bernsteinsäure besteht aus 48,48 Theilen Kohlenstoff, 3,96 Theilen Wasserstoff und 47,56 Theilen Sauerstoff, was 4 Atomen Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff entspricht. Das Atom der Bernsteinsäure wird durch $\overline{S}$ repräsentirt, und wiegt 630,709. Die Sättigungscapacität derselben ist 15,85 oder $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, kommt also hierin der Essigsäure sehr nahe.

Sie wird in der Heilkunst als inneres Heilmittel und in der Chemie zur Scheidung des Eisens vom Mangan bei der Analyse eisenhaltiger Körper gebraucht.

Da diese Säure sehr theuer ist, so kommt sie im Handel oft verfälscht vor. Man macht sie nach aus Weinsäure oder saurem schwefelsauren Kali, die mit Bernsteinöl befeuchtet werden. Man kann ihre Reinheit prüfen, wenn man sie in einem Löffel erhitzt, wo die reine Bernsteinsäure verfliegt, die verfälschte aber im erstern Falle viel Kohle, im letztern saures schwefelsaures Kali zurücklässt. Bisweilen besteht die verfälschte Säure auch aus Salmiak, welcher mit Bernsteinöl und etwas Salzsäure zusammengemengt ist. Diese verflüchtigt sich ebenfalls, giebt aber einen Geruch nach Ammoniak, wenn sie mit Kalk gemengt wird.

Folgendes ist eine tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung der nun abgehandelten organischen Säuren nach Atomen:

	Sauerst.	Kohlenst.	Wasserst.
Oxalsäure	3	2	0
Ameisensäure	3	2	2
Bernsteinsäure	3	4	4
Essigsäure	3	4	6
Citronensäure	4	4	4
Aepfelsäure	4	4	4
Weinsäure	5	4	4

7. Säuren des Cyans.

Wir haben im Vorhergehenden (S. 296. Th. I.) gesehen, dass Kohlenstoff und Stickstoff, zu gleichen Volumen verbunden, einen Körper bilden, welchen wir Cyan nennen, und welcher, gleich dem Chlor, Brom und Jod, alle Eigenschaften eines Salzbilders hat. Dieses Cyan bildet mit Sauerstoff zwei Säuren, die Cyansäure und die Knallsäure. Beide Säuren haben gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht, und bieten eines der auffallendsten Beispiele von isomerischen Verhältnissen dar. Man könnte sie durch die Bezeichnung [a] und [b]Cyansäure von einander unterscheiden; allein da für die eine derselben der charakteristische Name Knallsäure angenommen ist, so ist es besser, diesen beizubehalten. — Das Cyan bildet aber noch eine dritte Säure, die aus Cyan, Wasserstoff und Sauerstoff besteht; man hat sie Cyanursäure genannt, und wir werden sie nach Abhandlung der Cyansäuren näher betrachten.

1. *Cyansäure.* Wenn Cyangas in eine Auflösung einer Salzbasis geleitet wird, z. B. in ein Gemenge von kaustischer Baryterde und Wasser, so wird die Baryterde zersetzt, das Cyan verbindet sich mit ihrem metallischen Radikal, dem Barium, zu Cyanbarium, und der Sauerstoff der Erde verbindet sich mit einem anderen Theile Cyan zu Cyansäure, welche mit unzersetzter Baryterde cyansauren Baryt bildet; es ist dieses Verhalten also ganz analog mit dem, was vorgeht, wenn sich Chlor und Jod mit einer Salzbasis verbinden. Aber bei dem Cyan findet dabei wegen der Leichtigkeit, womit die Bestandtheile desselben andere Verbindungen eingehen, eine Zersetzung von Wasser statt, wodurch Kohlensäure, Ammoniak und die braune stickstoffhaltige Kohle entstehen, in welche

Cyan so leicht übergeht, und wodurch dieser Prozess ein verwickeltes Ansehen erhält.

Die ersten Veranlassungen zur Annahme der Existenz der Cyansäure gab Vauquelin 1818, wiewohl es eigentlich Wöhler ist, dem wir die positive Kenntniss der Existenz und Zusammensetzung dieser Säure verdanken.

Die Cyansäure bildet sich auf mehrfache Art, aber aus Cyangas nie anders als in Berührung mit Salzbasen. Die Art, welche ich eben anführte, ist, wiewohl sie besser als eine andere die Analogie des Cyans mit den übrigen Salzbildern darthut, gleichwohl keine von denen, welche mit Vortheil angewendet werden können. Wöhler hat ausser der obigen, folgende Bildungsweisen angegeben:

1) Harnsaures Quecksilberoxyd wird in einer Retorte destillirt und die gasförmigen Produkte in mit Wasser vermischter kaustischer Baryterde aufgefangen. Das zugleich entstehende Cyanbarium wird durch einen Strom von Kohlensäure zersetzt, und aus der filtrirten Flüssigkeit dann der cyansaure Baryt durch Alkohol gefällt. 2) Cyangas wird über glühendes kohlensaures Kali geleitet. Die Masse schmilzt nach einer Weile, es entwickelt sich Kohlensäure, und man erhält endlich ein Gemenge von cyansaurem Kali und von Cyankalium. 3) Man schmilzt Cyanquecksilber mit kohlensaurem Kali, wodurch man, ausser metallischem Quecksilber, dieselben Produkte erhält. 4) 13 Th. Cyanquecksilber werden mit 2 Th. Salpeter vermischt, und das Gemenge in kleinen Portionen nach und nach in einem glühenden Tiegel abgebrannt. 5) 4 Th. verwittertes Blutlaugensalz (Cyankalium mit Cyaneisen) werden mit 3 Th. Salpeter vermischt und in kleinen Antheilen in einen glühenden Tiegel getragen, wobei sich auch etwas cyansaures Kali als ein dicker weisser, an kalte Körper condensirbarer Rauch verflüchtigt. 6) Getrocknetes Blut oder Blutkohle wird mit wenig Salpeter verpufft. 7) Verwittertes Blutlaugensalz wird genau mit einem gleichen Gewichte feingeriebenen Mangansuperoxyds vermischt, und die Masse bis zum schwachen Glühen erhitzt. Kommt sie in starkes Glühen, so wird wieder ein Theil der gebildeten Cyansäure zerstört, während sich das Manganoxyd zu Oxydul reducirt. Um diess zu vermeiden, formt Liebig aus dem Gemenge von Cyaneisenkalium und Braunstein einen kegelförmigen Haufen, und zündet ihn

auf der Spitze an, worauf er von selbst zu verglimmen fortfährt.

In allen diesen Fällen wird cyansaures Kali gebildet, und durch die zuletzt angeführte Methode erhält man die grösste Menge. Man pulvert die erkaltete Salzmasse sehr fein, und kocht sie dann mit Weingeist von 0,86 spec. Gewichte aus. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiesst das cyansaure Kali in Schuppen, ähnlich dem chlorsauren Kali, an. Der Weingeist wird von den Krystallen abgegossen, von Neuem mit dem Salzpulver gekocht, kochendheiss filtrirt, und setzt nun beim Erkalten von Neuem Krystalle ab; man setzt dieses Verfahren so lange fort, als sich beim wiederholten Erkalten noch Krystalle absetzen.

Mit allen diesen Operationen wurde beabsichtigt, Cyansäure in Verbindung mit einer Basis hervorzubringen; aber aus dieser Verbindung vermittelst einer andern Säure die Cyansäure abzuscheiden, gelingt nicht, weil sich ein grösserer oder geringerer Theil davon augenblicklich zersetzt, und in kurzer Zeit die sämmtliche Säure zerstört ist. Die geringste Menge nicht chemisch gebundenen Wassers veranlasst die Bildung von Kohlensäure und Ammoniak auf Kosten des Kohlenstoffs und Stickstoffs der Säure; und überdem hat die höchst concentrirte wasserhaltige Cyansäure die Eigenschaft, sich schnell von selbst zu zersetzen, wenn sie nicht mehrere Grade unter 0° kalt erhalten wird.

Unterdessen fand Wöhler, dass man wasserhaltige Cyansäure erhalte, wenn man Cyanursäure der trockenen Destillation unterwirft, und das Destillationsprodukt in einer stark abgekühlten Vorlage auffängt. Diese Operationsmethode ist nachher gemeinschaftlich von Liebig und Wöhler näher studirt worden. Um auf diese Weise wasserhaltige Cyansäure darzustellen, bringt man in eine kleine, mit Vorlage versehene Retorte Cyanursäure, welche durch Erhitzen von allem Wasser befreit ist. Die Retorte wird erhitzt, und die Vorlage in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz künstlich abgekühlt, indem man dieses kaltmachende Gemisch so nahe wie möglich bis an die Kugel der Retorte anzubringen sucht. Die Operation wird so lange fortgesetzt, bis zuletzt, wenn die Retorte im Boden glüht, keine Cyanursäure mehr übrig ist. In der Vorlage sammelt sich eine farblose, sehr

flüchtige Flüssigkeit an. Gewöhnlich ist sie von einer darin schwimmenden, weissen Substanz etwas unklar. In dem Halse der Retorte bildet sich ein krystallinischer Anflug, der theils aus sublimirter Cyanursäure, theils aus einer weissen, unlöslichen Substanz besteht. In der Retorte bleibt kein bemerkenswerther Rückstand, und während der Operation bildet sich kein permanentes Gas. Die weisse Substanz, welche die Säure trübt und zum Theil das Sublimat im Halse der Retorte ausmacht, ist ein eigenthümlicher Körper, in den sich die Säure bei und über 0° verwandelt.

Die Erklärung dieser Bildungsweise der wasserhaltigen Cyansäure ist folgende: Wasserhaltige Cyansäure und wasserfreie Cyanursäure haben in der Art eine gleiche Zusammensetzung, dass 3 Atome der ersteren und 2 Atome der letzteren dieselbe absolute und relative Atomen-Anzahl ihrer einfachen Bestandtheile enthalten. Da die Cyanursäure nicht flüchtig ist, so legen sich beim Erhitzen die Atome ihrer Elemente auf eine solche Weise um, dass sich aus 2 Atomen Cyanursäure 3 Atome wasserhaltige Cyansäure bilden, welche Gasform annimmt und sich in der abgekühlten Vorlage ansammelt. Diess ist also, was wir eine metamerische Verwandlung nennen (Vergl. Th. I. p. 7.) Das Sublimat im Retortenhalse, so wie die die Säure trübende Substanz, sind als zufällige Erscheinungen zu betrachten, wiewohl es unmöglich sein möchte, sie vollkommen zu vermeiden.

Die wasserhaltige Cyansäure hat folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von stechendem, höchst durchdringenden Geruch, nicht unähnlich dem der concentrirten Essigsäure; ihr Dampf reizt die Augen zum Thränen und bewirkt auf der Haut ein Beissen. Der kleinste Tropfen dieser Säure, auf die Haut gebracht, verursacht auf dieser Stelle augenblicklich, unter heftigen Schmerzen, eine weisse Blase, wesshalb bei den Versuchen mit dieser Säure grosse Vorsicht zu beobachten ist. Sie ist sehr flüchtig und verdunstet rasch. Mit permanenten Gasen gemengt, erhält sie sich gasförmig; ihr Gas röthet das Lackmuspapier, lässt sich aber nicht entzünden. Der Kochpunkt der Säure ist nicht bestimmt, scheint aber sehr niedrig zu sein.

Diese Säure bietet das sehr sonderbare Verhalten dar, dass, wenn ihre Temperatur einen oder einige Grade über 0°

erhöht wird, eine metamerische Verwandlung mit ihr vorgeht, indem sich die Atome ihrer Elemente von Neuem umsetzen, so dass daraus ein ganz anderer, ein fester Körper entsteht. So wie sich die Temperatur der Säure über 0^0 erhöht, fängt sie an, sich zu trüben, verdickt sich bald zu einer weissen breiartigen Masse, und ist zuletzt zu einer weissen festen Masse erstarrt. Diese Umsetzung ist von einer Entwickelung von Wärme begleitet, welche von den in der Säure sich abscheidenden Körnern der festen Substanz meist so plötzlich entbunden wird, dass dicht auf einander folgende kleine Explosionen entstehen, wodurch die Masse leicht aus dem Gefässe geschleudert wird. Hierbei entwickelt sich jedoch kein beständiges Gas, sondern diese Explosionen werden nur von den sich verflüchtigenden Antheilen der Säure verursacht. Wird die Cyansäure in einer verschlossenen Flasche in Schnee gestellt, wodurch die Temperatur-Erhöhung verhindert wird, so geht die metamerische Umsetzung etwas langsamer und ohne Explosion vor sich, und beim Oeffnen der Flasche findet man nachher kein entwickeltes Gas darin. Die Säure ist nun in einen harten, weissen Körper verwandelt, der eine isomerische Modification der Cyanursäure ist, und auf den ich nach Abhandlung der Cyanursäure zurückkommen werde. Auch aus der gasförmigen Cyansäure setzt sich, wiewohl viel langsamer, allmählig der weisse Körper ab.

Die Cyansäure wird von Wasser zersetzt. Mit einer geringen Menge Wasser von 0^0 Temperatur vermischt, erhält sie sich einige Zeit unzersetzt, das Gemisch reagirt sauer und riecht wie starke Essigsäure. Man kann es am besten erhalten, wenn man etwas Schnee oder Eis in eine Vorlage legt, worin sich Cyansäure condensirt. Allein sehr bald beginnt in diesem Gemische eine Entwickelung von Kohlensäure, die endlich in ein völliges Aufbrausen übergeht, und in der Flüssigkeit findet man dann kohlensaures und cyansaures Ammoniak, und kühlt man sie nach hinlänglicher Concentration ab, so erhält man Krystalle von Harnstoff. 1 Atom Cyansäure und 3 Atome Wasser zersetzen sich nämlich gegenseitig so, dass daraus gerade 1 Atom kohlensaures Ammoniak entsteht. Da aber die Cyansäure eine stärkere Säure ist als die Kohlensäure, so vereinigt sich zugleich ein Theil unzersetzter Cyansäure mit Ammoniak zu cyan-

saurem Ammoniak, und die ausgetriebene Kohlensäure entweicht dann mit Aufbrausen. Wird die Auflösung des cyansauren Ammoniaks abgedampft, so erleidet es eine metamerische Umsetzung, so dass aus 1 At. cyansaurem Ammoniak mit 1 At. Wasser gerade 1 At. Harnstoff entsteht. Aber zugleich mit der nur erwähnten Umsetzung findet dabei auch theilweise diejenige statt, wodurch die Säure in den oben erwähnten weissen Körper verwandelt wird. Je geringer die Menge zugesetzten Wassers ist, um so mehr bildet sich von letzterem, so dass sich ein concentrirtes Gemisch dabei trübt; bei einem verdünnteren bleibt er ungelöst, wenn die Krystalle von Harnstoff in Wasser gelöst werden.

Die Cyansäure besteht aus 2 Volumen Cyan und 1 Vol. Sauerstoffgas, oder 2 At. Kohlenstoff, 2 At. Stickstoff und 1 At. Sauerstoff. In 100 Gewichtstheilen beträgt diess 35,56 Kohlenstoff, 41,18 Stickstoff und 23,26 Sauerstoff. Ihr Atom wird mit Ċy bezeichnet und wiegt 429,911. Ihre Sättigungscapacität ist gleich ihrem Sauerstoffgehalt.

Die leichte Zersetzbarkeit der Cyansäure mit Wasser ist aus ihrer Zusammensetzung und aus den stärkeren Verwandtschaften erklärbar, womit die Elemente zu Ammoniak und Kohlensäure zusammenzutreten veranlasst werden. Die 2 Atome Kohlenstoff, indem sie mit 4 Atomen Sauerstoff Kohlensäure bilden, nehmen das 1 At. von der Säure und die 3 anderen At. vom Wasser auf; dafür werden auf der einen Seite 6 At. Wasserstoff, und auf der anderen 2 At. Stickstoff frei, welche mit einander Ammoniak bilden.

2. *Knallsäure.* Diese Säure ist neuerlich von Liebig entdeckt worden; ihren Namen verdankt sie ihrer Eigenschaft, in Verbindung selbst mit den stärksten Salzbasen, durch Reiben, Stoss oder Wärme mit einer gewaltsamen Explosion zersetzt zu werden. Man kannte zwar schon lange unter dem Namen Knallsilber und Knallquecksilber zwei von dieser Säure gebildete Salze, ohne aber zu wissen, wie eigentlich diese so gefährlichen Präparate zusammengesetzt seien. Da mehrere Personen bei unvorsichtigen Versuchen damit entweder mit dem Leben, oder mit verstümmelten Gliedern büssen mussten, so hat man sich nicht zu verwundern, wenn diese Verbindungen lange ununtersucht blieben. Neuerlich hat nun Liebig auf eine ganz entschiedene Weise gezeigt, dass diese Knallpräpa-

rate Salze einer eigenthümlichen Säure sind, welche auf andere Salzbasen übertragen werden kann, und er hat, in Verbindung mit Gay-Lussac, bewiesen, dass diese Säure dieselbe Zusammensetzung hat wie die Cyansäure.

Diese Säure wird gebildet, wenn 1 Th. reines Silber oder $1\frac{2}{3}$ Th. reines Quecksilber in 20 Th. reiner Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 spec. Gewicht aufgelöst, hierauf die Auflösung mit 27 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gewicht vermischt, auf der Sandkapelle zum Kochen erhitzt, und, sobald die Flüssigkeit sich zu trüben anfängt, von der Kapelle heruntergenommen und durch Weingeist abgekühlt wird, welchen man nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt, bis beinahe eben so viel zugesetzt ist, als das erste Mal. Das Kochen fährt indessen von selbst fort, und die Flüssigkeit würde leicht übersteigen, wenn man sie nicht durch neuen Zusatz von Weingeist abkühlen würde. Sobald die Bewegung in der Flüssigkeit aufgehört hat, wird sie filtrirt, und der Rückstand auf dem Filter so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, als dieses noch freie Säure aufnimmt. Das, was nun auf dem Filter geblieben ist, ist knallsaures Silberoxyd oder knallsaures Quecksilberoxydul. Es darf mit keinem harten Körper berührt werden, weil es leicht, selbst im feuchten Zustande und von der Flüssigkeit umgeben, auf eine fürchterliche Art explodirt. Bei der ausführlichen Beschreibung dieser Salze, bei ihren Metallen, werde ich die Gefährlichkeit, welche bei Versuchen mit denselben verknüpft ist, und die Vorsichtsmaassregeln erwähnen, welche man dabei mit der grössten Sorgfalt zu beachten hat.

Die Bildung der Knallsäure geschieht hier auf gemeinschaftliche Kosten der Salpetersäure und des Alkohols. Die Salpetersäure liefert den Stickstoff und vielleicht auch den Sauerstoff, und der Alkohol den Kohlenstoff. Die Schwerlöslichkeit der neuen Verbindung in der Flüssigkeit scheint sie der Zersetzung zu entziehen, welche anders durch die fortgesetzte Einwirkung der Säure eintreten müsste. Daher können solche Metalle, deren knallsaure Salze in der sauren Flüssigkeit auflöslicher sind, nicht auf dieselbe Art wie das Silber und Quecksilber die Knallsäure hervorbringen; wenn aber knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit Wasser vermischt und ein, mit stärkeren Verwandtschaften begabtes Me-

tall hineingelegt wird, so verbindet sich dieses mit dem Cyan und dem Sauerstoffe, und die Hälfte von dem Silber oder Quecksilber wird metallisch abgeschieden. Auf diese Weise erhält man z. B. knallsaures Eisenoxydul, knallsaures Zinkoxyd, knallsaures Kupferoxyd.

Es ist bis jetzt noch nicht geglückt, die Knallsäure in isolirter oder in wasserhaltiger Gestalt darzustellen. In allen Fällen, wo man versucht, dieselbe durch eine stärkere Säure von ihrer Salzbasis zu trennen, verbinden sich ihre Bestandtheile in anderen Verhältnissen. Indessen kann sie sich doch, gleich der Cyansäure, für einige Augenblicke unzersetzt in Wasser aufgelöst erhalten. Nach Edmund Davy erhält man auf folgende Weise eine verdünnte Auflösung von Knallsäure in Wasser: Man vermischt knallsaures Quecksilberoxydul mit Wasser und fügt Zinkfeilspäne hinzu; von Zeit zu Zeit schüttelt man das Gemenge um. Das Zink reducirt das Quecksilber zu Metall, welches mit dem überschüssigen Zink zu einem Amalgam zusammenschmilzt, und das dadurch gebildete Zinkoxyd verbindet sich mit der Knallsäure zu einem in Wasser löslichen Salz. Wird nun diese Auflösung mit Baryterdehydrat versetzt, so wird das Zinkoxyd ausgeschieden und man erhält eine Auflösung von knallsaurer Baryterde. Vermittelst sehr vorsichtig zugesetzter Schwefelsäure kann nun die Baryterde als unlösliches schwefelsaures Salz niedergeschlagen werden, während die Knallsäure allein in der Flüssigkeit bleibt. Die so erhaltene verdünnte Säure besitzt einen eigenen starken Geruch, welcher an Cyanwasserstoffsäure erinnert; ihr Geschmack ist anfänglich süsslich, hintennach aber stechend und zusammenziehend. In offenen Gefässen dunstet die Säure bald aus der Flüssigkeit ab. In einer verschlossenen Flasche wird die Flüssigkeit allmählig gelb, und hat dann ihren Geruch verloren. So lange sie diesen noch besitzt, giebt sie noch mit den Basen, womit man sie verbindet, knallsaure Salze. Die gelb gewordene Säure, wiewohl sie geruchlos ist, hat noch das Vermögen, aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine knallende, aber gelb gefärbte Verbindung niederzuschlagen.

Wird die Knallsäure mit Säuren vermischt, so wird sie zerstört. Die Sauerstoffsäuren verwandeln sie in Cyanwas-

serstoffsäure und in Ammoniak. Die Wasserstoffsäuren veranlassen die Entstehung neuer Säuren, gebildet aus Cyan und dem Radikal der Wasserstoffsäuren. Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure entwickeln Cyanwasserstoffsäure, und in der Flüssigkeit bleibt ein neuer saurer Körper aufgelöst, welcher in dem einen Falle aus Chlor, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht, und in dem anderen Falle Jod statt Chlor enthält. Gay-Lussac und Liebig erwähnen bloss, dass diese Säuren existiren, und es sind bis jetzt noch keine Untersuchungen über ihre Eigenschaften angestellt worden. Mit Schwefelwasserstoff entsteht keine Cyanwasserstoffsäure, sondern eine saure Flüssigkeit, welche, ihrem Verhalten nach, mit der Schwefelcyanwasserstoffsäure Aehnlichkeit hat.

Liebig fand, dass, wenn knallsaures Silberoxyd mit einer Auflösung von kaustischem Kali, Natron, Baryt oder Kalk behandelt wird, ein Theil des Silberoxyds abgeschieden werde, und man ein in Wasser löslicheres Salz erhalte, in welchem das Alkali an die Stelle des Silberoxyds getreten ist. (Nach Liebig's Versuchen wird $\frac{1}{3}$, nach Gay-Lussac's und Liebig's gemeinschaftlichen Versuchen $\frac{1}{2}$ vom Silberoxyde im Salze abgeschieden.) Die neue Verbindung ist ein Doppelsalz von Silberoxyd mit der zugesetzten Basis. Wird dieses Doppelsalz mit Salpetersäure behandelt, so nimmt diese die stärkere Basis auf, und es entsteht ein Niederschlag, welcher saures knallsaures Silberoxyd ist, und welches eben so wie das neutrale Salz explodirt. Diese Eigenschaft, saure Salze zu bilden, scheint sich auf die Verbindungen dieser Säure mit den meisten Basen zu erstrecken. Vermuthlich tritt dabei Wasser in die Verbindung, so dass sie nun z. B. aus knallsaurem Silberoxyd und wasserhaltiger Knallsäure besteht, wie es der Fall mit allen sauren, auf nassem Wege gebildeten Salzen ist.

Was die Zusammensetzung der eigentlichen Knallsäure betrifft, so ist sie der Gegenstand vieler, mit der äussersten Sorgfalt wiederholten Untersuchungen gewesen, ehe man sich zu der Annahme berechtigt hielt, dass sie mit der Cyansäure gleiche Zusammensetzung habe; denn damals war man mit dem, was wir isomerische Verhalten nennen, noch nicht bekannt. Bei den älteren, mit ihr angestellten Zer-

setzungs-Versuchen hatte man immer Kohlensäure, Ammoniak und Wasser in solchen Verhältnissen erhalten, nach welchen man diese Knallpräparate als Doppelsalze von Oxalsäure mit Ammoniak und Silber- oder Quecksilberoxyd betrachten konnte, und man glaubte, ihre knallende Eigenschaft rühre von der augenblicklichen Zersetzung der Oxalsäure auf Kosten des Metalloxydes her. Fast dasselbe Resultat wurde von Liebig erhalten, als er bei seinen ersten Versuchen die mit gebrannter Bittererde vermengten Knallsalze zersetzte, wobei keine Explosion entstand.

Bei den Versuchen, welche er nachher gemeinschaftlich mit Gay-Lussac anstellte, fanden sie, dass Wasserstoff keineswegs zur Zusammensetzung der knallsauren Salze gehöre. Es glückte ihnen, wohlgetrocknetes knallsaures Silberoxyd mit Kupferoxyd zu mengen, daraus im luftleeren Raume noch die letzte hygroskopische Feuchtigkeit zu entfernen, und dann das Gemenge auf die, bei der Analyse organischer Körper gebräuchliche Weise zu verbrennen. Das Resultat dieser Untersuchung fiel so aus, dass das knallsaure Silberoxyd dieselben Bestandtheile in denselben Verhältnissen wie das cyansaure Silberoxyd enthielt, und dass es also cyansaures Silberoxyd war. Sie glaubten übrigens, den Namen Knallsäure beibehalten zu müssen, bis die Resultate dieser Versuche noch ferner bestätigt sein würden.

Die Verschiedenheit in den Eigenschaften zwischen den Verbindungen der Cyansäure und denen der Knallsäure ist so auffallend, dass es nicht zu verwundern ist, dass man die Gleichheit der Zusammensetzung beider Säuren anfänglich für wenig glaublich hielt. Das cyansaure Kali kann bei Rothglühhitze ohne Zersetzung geschmolzen werden; es löst nicht das cyansaure Silberoxyd auf und bildet kein Doppelsalz mit ihm. Das knallsaure Kali dagegen, erhalten aus dem Silberoxyd-Doppelsalz durch Abscheidung allen Silberoxyds vermittelst in richtigem Verhältniss zugesetzten Schwefelkaliums, bildet von Neuem knallsaures Silberoxyd-Kali, wenn man es mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Das cyansaure Silberoxyd verbrennt beim Erhitzen nur schwach und mit schwachem Geräusch; das knallsaure Silberoxyd dagegen darf kaum berührt werden, ohne zu explodiren. Da die sauren knallsauren Salze und die knallsauren Doppelsalze

mit alkalischer Basis ebenfalls explodiren, so muss die Ursache dieser Erscheinung in der Säure selbst liegen, und kann nicht hauptsächlich darin bestehen, dass die damit verbundene Base ihren Sauerstoff abgiebt. Später hat indessen Liebig die Bemerkung gemacht, dass die einfachen knallsauren Salze, welche ein nicht leicht zersetzbares Oxyd enthalten, wie z. B. knallsaures Zinkoxyd, knallsaure Baryterde, sich beim Erhitzen bis zu + 150° nur mit Zischen und nicht mit Explosion zersetzen. Hierdurch wird aber nicht erklärt, warum sich das cyansaure Silber nicht mit Explosion zersetzt. Die auflöslichen cyansauren Salze werden durch Wasser zersetzt, die knallsauren nicht.

Die Knallsäure hat, wie schon angeführt wurde, dieselbe Zusammensetzung, dasselbe Atomgewicht und dieselbe Sättigungscapacität wie die Cyansäure.

3. *Cyanursäure.* Der erste Entdecker dieser Säure ist Scheele; er erhielt sie sublimirt, als er Harnsäure*) der trocknen Destillation unterwarf. Er schenkte ihr keine besondere Aufmerksamkeit, und man nannte sie Brenzharnsäure (*Acidum pyrolithicum* oder *Ac. pyrouricum*). Nachher entdeckte Serullas, dass, wenn man fein geriebenes Cyanchlorid (Vergl. Th. I. p. 203.) in einem langhalsigen Kolben mit Wasser kocht, eine eigene im Wasser schwer lösliche Säure entstehe. Diese Säure, von der er annahm, dass sie durch Oxydation des Cyans auf Kosten des Wassers entstanden sei, indem dessen Wasserstoff mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure gebildet habe, nannte er Cyansäure, und glaubte durch eine Analyse derselben zu finden, dass sie aus 1 Doppelatom Cyan und 2 Atomen Sauerstoff bestehe. Dadurch wurde eine Aenderung der Nomenclatur für die schon beschriebene Cyansäure veranlasst, die man nun cyanige Säure zu nennen anfing. Nun zeigte Wöhler, dass Serullas's Cyansäure und Scheele's Brenzharnsäure einerlei Säure seien, und dass sie leicht und in jeder Menge durch gelindes Erhitzen von krystallisirtem Harnstoff erhalten werden könne. Da aber diese Bildung der Säure aus Harnstoff, bei Annahme der von Serullas angegebenen Zusammensetzung derselben, nicht aus der be-

*) Eine im lebenden thierischen Körper vorkommende krystallisirende Säure.

kannten Zusammensetzung des letztern zu erklären war, so veranlasste diess eine von Liebig und Wöhler gemeinschaftlich erneuerte Untersuchung dieses Verwandlungs-Prozesses, wodurch das eigentliche Verhalten erforscht, und welche durch die überraschenden Entdeckungen der wechselseitigen Umwandlungen dieser Säuren in einander, wie wir bereits bei der Darstellung der Cyansäure aus Cyanursäure gesehen haben, und gleich noch ferner sehen werden, gekrönt wurde. Liebig und Wöhler fanden nun, dass diese Säure auch Wasserstoff enthält, und dass sie aus einer gleichen Atomen-Anzahl Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Sie gaben ihr den Namen Cyanursäure, gebildet aus dem Worte Cyan, weil sie bei der trocknen Destillation Cyansäure bildet, und aus *ur*, weil sie selbst aus Harnstoff, dem charakterisirenden Bestandtheil des Harns (*ουρος*), entsteht.

Um Cyanursäure zu bereiten, erhitzt man reinen krystallisirten Harnstoff in einem Glaskolben, so lange, als sich noch Ammoniak entwickelt. Aus dem geschmolzenen Harnstoff sondert sich bald eine weisse, körnige Substanz aus, deren Menge immer mehr zunimmt, so dass der Harnstoff bald in eine weisse breiartige Masse, und zuletzt in ein trocknes, graues oder schmuzig weisses Pulver verwandelt ist. Die Operation ist dann beendigt. Diese pulverige Masse ist Cyanursäure.

Die Erklärung dieser Operation ist folgende: Wir haben vorher gesehen, dass 1 Atom Harnstoff gleiche Zusammensetzung hat mit 1 Atom cyansaurem Ammoniak, welches, wie für die Ammoniaksalze unumgänglich ist, 1 Atom chemisch gebundenes Wasser enthält. Wir haben ferner bei der Darstellung der Cyansäure gesehen, dass 3 Atome wasserhaltige Cyansäure dieselben Elemente in denselben relativen und absoluten Quantitäten enthalten, wie 2 Atome Cyanursäure. Wird der krystallisirte Harnstoff bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so verwandelt er sich, in Folge einer metamerischen Umsetzung der Bestandtheile, in cyanursaures Ammoniak, dessen Ammoniak dabei beständig ausgetrieben wird, wie es mit den Ammoniaksalzen der Fall ist, deren Säure nicht flüchtig ist, und man bekommt zuletzt für 3 Atome Harnstoff 2 At. Cyanursäure. Würde die Hitze hierbei noch weiter erhöht werden, so würde man, wie aus

dem Vorhergehenden erhellt, aus diesen 2 Atomen Cyanursäure 3 At. wasserhaltige Cyansäure erhalten. Aus diesem Umstande ist es auch erklärlich, warum man bei dieser Bildung der Cyanursäure ein Nebenprodukt erhält, nämlich sublimirtes cyansaures Ammoniak, welches dadurch entsteht, dass auf dem heisseren Boden des Gefässes ein Theil der sich bildenden Cyanursäure in wasserhaltige Cyansäure verwandelt wird, ehe noch alles Ammoniak aus den oberen Lagen ausgetrieben ist. Die mit einander in Berührung kommenden Gase vereinigen sich zu cyansaurem Ammoniak, welches sich in dem kälteren Theile des Apparates in Gestalt eines Salz-Sublimates verdichtet.

Es ist übrigens nicht möglich, aus der Cyanursäure vollständig alles Ammoniak auszutreiben, ohne dabei einen grossen Verlust an Cyanursäure zu erleiden. Auch ist die zurückbleibende Säure nicht völlig weiss, sondern mehr oder weniger gelblich oder grau. Um sie rein zu erhalten, löst man sie in heisser concentrirter Schwefelsäure auf, und tropft dann so lange Salpetersäure hinzu, als sich noch Stickoxydgas entwickelt oder bis die Lösung farblos geworden ist. Die Salpetersäure zerstört hierbei die fremde färbende Materie, ohne auf die Cyanursäure zu wirken. Nach dem Erkalten giesst man das Gemisch in Wasser, wobei sich die Cyanursäure als ein schneeweisses krystallinisches Pulver niederschlägt. Auch auf die Weise kann die unreine Säure gereinigt werden, dass man sie mit Wasser vermischt und einen Strom von Chlorgas hineinleitet, welches die fremden Materien zerstört. In dem Grade, als sich das Chlor in Chlorwasserstoffsäure verwandelt, löst sich die Cyanursäure im Wasser auf, und setzt sich nachher vollkommen weiss daraus ab. Bei beiden Verfahrungsweisen bleibt das Ammoniak bei der stärkeren Säure zurück. Ausgebildete Krystalle der Cyanursäure erhält man, wenn man ihre kochendheisse gesättigte Lösung in Wasser auf einer heissen Sandkapelle mit dieser erkalten lässt.

Die Cyanursäure ist farblos, geruchlos und besitzt kaum Geschmack; sie röthet das Lackmuspapier. Bis zu ungefähr dem Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, sublimirt sie sich theilweise in Gestalt kleiner, glänzender Nadeln; der grösste Theil aber verwandelt sich, wie erwähnt wurde, in

wasserhaltige Cyansäure. Nach Wöhler kann sie im wasserfreien und im wasserhaltigen Zustande erhalten werden. Nach den obigen Reinigungs-Methoden erhalten, ist sie wasserhaltige Säure, und ihre Krystalle gehören zum System des schiefen geschobenen vierseitigen Prisma's. Bei gelinder Wärme verlieren sie 21,66 Procent Wasser, und werden weiss undurchsichtig. Diess ist wasserfreie Säure, die man ebenfalls krystallisirt erhalten kann, wenn man sie in heisser concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Auflösung ruhig stehen lässt. Sie bildet ein niedriges Quadratoctaëder, welches aber gewöhnlich in Gestalt einer geschobenen vierseitigen Säule mit 2flächiger Zuspitzung erscheint. Beim Erhitzen verwittern diese Krystalle nicht, verknistern aber stark. Es ist bemerkenswerth, dass sich die Cyanursäure mit Hülfe der Wärme in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure auflöst, ohne eine Veränderung zu erleiden. Mit den Salzbasen bildet sie eigene Salze, welche im Feuer zerstört werden, aber nicht explodiren.

Die Cyanursäure besteht in 100 Theilen aus 60,83 Cyan (= 28,19 Kohlenstoff + 32,64 Stickstoff) 2,30 Wasserstoff und 36,87 Sauerstoff. Diese entsprechen dem Gewicht von einem Atom von jedem Element. Da aber die Sättigungscapacität der Säure 12,19 ist, was $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt ausmacht, so geht hieraus hervor, dass ihr Atom aus 3 Atomen von jedem Elemente besteht = $C^3 N^3 H^3 O^3$, und 813,588 wiegt. Sie hat Neigung, saure Salze zu bilden. Die wasserhaltige krystallisirte Säure besteht aus 1 Atom Säure und 2 Atomen Wasser. Die Verbindung von 1 At. Säure und 1 At. Wasser ist noch nicht hervorgebracht worden.

4. *Unlösliche Cyanursäure.* Unter diesem Namen haben Liebig und Wöhler eine isomerische Modification der Cyanursäure beschrieben, dieselbe Substanz nämlich, zu welcher die concentrirte wasserhaltige Cyansäure erstarrt. Sie bildet entweder ein weisses Pulver oder eine zusammenhängende, weisse Masse mit erdigem Bruch. Ausser dadurch, dass man die überdestillirte wasserhaltige Cyansäure sich von selbst in diese Substanz verwandeln lässt, kann sie ohne vorhergehende Destillation erhalten werden, indem man gleiche Theile cyansaures Kali und krystallisirte Oxalsäure unter gelindem Er-

wärmen zusammenreibt. Es entsteht dadurch momentan wasserhaltige Cyansäure, an dem Geruch erkennbar, und die anfänglich breiige Masse erstarrt alsdann. Kochendes Wasser zieht nachher oxalsaures Kali aus und lässt die unlösliche Cyanursäure zurück. Man erhält sie auch, wiewohl in geringerer Menge, durch Zersetzung cyansaurer Salze mit concentrirter Salzsäure.

Dieser Körper ist keine Säure, und es kommt ihm daher nicht der Name [b]Cyanursäure zu. Gegen andere Körper verhält er sich ganz indifferent, und wenn er sich mit ihnen verbindet, so geschieht es nach vorhergegangener Umsetzung seiner Bestandtheile, indem er sich entweder in wasserhaltige Cyansäure oder Cyanursäure, oder in ein Gemenge von beiden verwandelt. Bei der trockenen Destillation wird er, gleich der Cyanursäure, in wasserhaltige Cyansäure umgeändert. Er ist unlöslich in Wasser, in Salpetersäure und in Salzsäure; von Königswasser wird er nicht verändert; allein von Schwefelsäure wird er in kohlensaures Ammoniak verwandelt, dessen Ammoniak bei der Schwefelsäure bleibt, während die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Von kaustischem Kali wird er ziemlich leicht aufgelöst. Die Lösung enthält hauptsächlich cyanursaures, aber auch etwas cyansaures Kali, welches letztere sich beim Abdampfen, unter Ammoniak-Entwickelung, in kohlensaures Salz umändert.

Dieser sonderbare Körper hat, wie wir gesehen haben, ganz dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure. So lange er nicht ohne Zersetzung mit anderen Körpern Verbindungen eingeht, bleibt es unbestimmt, ob sein Atomgewicht mit dem der Cyanursäure gleich sei, was nothwendig wäre, wenn beide völlig isomerisch sein sollen.

WAS-

WASSERSTOFFSÆUREN.

Unter Wasserstoffsäuren versteht man Säuren, welche einen elektronegativen Körper in Verbindung mit Wasserstoff enthalten. Die elektronegativen Körper, welche mit Wasserstoff Säuren bilden können, sind entweder Salzbilder oder Basenbilder (Amphigenstoffe)*). Hiernach werden diese Säuren eingetheilt in Wasserstoffsäuren der Salzbilder und in Wasserstoffsäuren der Basenbilder. Die Säuren der ersten Klasse sind: Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor-, Cyan- und Schwefelcyan-Wasserstoffsäure; die Säuren der zweiten Klasse sind: das Wasser, als elektronegativer Körper betrachtet, wiewohl es eben so gut auch zu den elektropositiven Oxyden gehört, ferner das Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff), Wasserstoffselenid und Wasserstofftellurid (Selen- und Tellur-Wasserstoff). Die ersteren sind sehr starke Säuren, entschieden sauer, und ihren äussern Eigenschaften nach vollkommen ähnlich den Sauerstoffsäuren. Allein sie verbinden sich nicht mit den Salzbasen, sondern sie zersetzen sich mit denselben und bilden damit Haloidsalze, indem sich der Wasserstoff der Säure mit dem Basenbilder vereinigt und mit diesem abgeschieden wird. Wenn sich eine dieser Säuren mit einem Haloidsalz verbindet, so ist die Verbindung sauer, wie ein saures Sauerstoffsalz, wie ich später noch ausführlicher auseinandersetzen werde. Die Wasserstoffsäuren der Basenbilder dagegen verbinden sich mit den Basen, und bilden mit ihnen Salze, die nicht sauer, sondern neutral oder vielmehr alkalisch sind, weil die elektronegativen Eigenschaften dieser Säuren nur sehr schwach ausgesprochen sind. Die Sauerstoffbasen werden von den Wasserstoffsäuren des Schwefels, Selens und Tellurs zersetzt, unter Bildung von Wasser und Schwefelbasen, Selenbasen oder Tellurbasen. Ist die Wasserstoffsäure hierbei im Ueberschuss vorhanden, so tritt sie mit der neugebildeten Basis in Verbindung. Diess letztere findet aber nur mit den von den Alkalien und alkalischen Erden gebildeten Basen statt; mit den übrigen Basen verbinden sich diese Wasserstoffsäuren nicht.

---

*) Vergl. Th. 1. pag. 182 und 267.

Gleich den Sauerstoffsäuren zerfallen die Wasserstoffsäuren in Säuren mit einfachem, und in Säuren mit zusammengesetztem Radikal. Zu den letztern gehören nur die von Cyan und Schwefelcyan gebildeten Wasserstoffsäuren. In der folgenden Beschreibung dieser Körper werde ich zuerst die Säuren mit einfachem, und alsdann die mit zusammengesetztem Radikal abhandeln.

Es ist bis jetzt nicht bekannt, dass ein und dasselbe Radikal mehr als eine Säure mit Wasserstoff gebe, obgleich sowohl Schwefel als Jod sich in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff verbinden können. Sollten in Zukunft mehrere bestimmt verschiedene Säurestufen mit Wasserstoff entdeckt werden, so könnte man sie nach einem gleichen Principe wie die Sauerstoffsäuren benennen.

Es giebt noch eine andere Klasse von Wasserstoffsäuren, welche mit sehr sauren Eigenschaften und starken Verwandtschaften begabt sind, welche mehr als ein Radikal enthalten, welche aber, meiner Meinung nach, doch nicht zu den Säuren mit zusammengesetztem Radikal gerechnet werden müssen. Diese entstehen, wenn sich eine Wasserstoffsäure mit einem Körper verbindet, welcher aus dem Radikale der Wasserstoffsäure und einem brennbaren, meistens elektronegativen Körper zusammengesetzt ist; z. B. wenn sich Fluorwasserstoffsäure mit Fluorkiesel oder mit Fluorbor, oder Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelkohlenstoff, oder Cyanwasserstoffsäure mit Cyaneisen verbindet. Diese Verbindungen haben einen sauren Geschmack und verhalten sich wie starke Säuren. Wenn sie mit oxydirten Körpern in Berührung kommen, so oxydirt sich der Wasserstoff der Wasserstoffsäure auf Kosten des Oxydes, dessen Metall an die Stelle des Wasserstoffs tritt, wodurch ein Salz gebildet wird, welches eigentlich als aus zwei salzartigen Verbindungen zusammengesetzt zu betrachten ist; z. B. wenn Kiesel-Fluorwasserstoffsäure mit einer Salzbasis, z. B. Kali, gerade gesättigt wird, so entsteht Wasser und eine Verbindung, welche aus Fluorkiesel und Fluorkalium besteht. Dass in diesem Falle der Fluorkiesel nicht als ein Bestandtheil des Radikals einer Wasserstoffsäure betrachtet werden könne, geht daraus hervor, dass bei Zusatz von mehr Kali Kieselsäure abgeschieden und das Salz ganz und gar in Fluorkalium verwandelt wird. Dessen ungeachtet sind einige Chemiker geneigt,

diese sauren Körper für Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal zu betrachten. Obgleich es gleichgültig sein kann, was man annimmt, wenn man sie nur immer auf einerlei Weise betrachtet, so muss man es doch, wie mir scheint, für eine Probe gelten lassen, dass eine Wasserstoffsäure ein zusammengesetztes Radikal enthalte, wenn ein Ueberschuss einer zugefügten Salzbasis die Zusammensetzung dieses Radikals bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft und auf nassem Wege nicht zerstört, und dass, umgekehrt, derjenige Körper nicht als ein Bestandtheil der Säure betrachtet werden könne, welcher von einem Alkali oder einer andern Salzbasis aus der Verbindung abgeschieden wird.

Die Wasserstoffsäuren sind im Allgemeinen in Wasser auflöslich, aber es ist von ihnen keine solche Verbindungsart mit Wasser bekannt, welche den wasserhaltigen Sauerstoffsäuren entspricht oder mit ihnen verglichen werden kann; im Gegentheil könnte man sagen, dass die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren ihrer Natur nach mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren analog seien, wie ich noch später bei der Lehre von den Salzen, welche durch Wasserstoffsäuren mit Basen gebildet werden, zu zeigen Gelegenheit haben werde.

Nur eine der Wasserstoffsäuren kann durch unmittelbare Berührung des Radikals mit Wasserstoffgas hervorgebracht werden, nämlich die Chlorwasserstoffsäure; aber die gewöhnlichste Art, die Wasserstoffsäure zu erhalten, ist, dass man eine Verbindung des Radikals der Wasserstoffsäure mit einem derjenigen Metalle, welche das Wasser zersetzen können, mit einer wasserhaltigen Sauerstoffsäure, am gewöhnlichsten Schwefelsäure, behandelt, wobei sich das Metall auf Kosten des Wassers oxydirt, und der Wasserstoff, statt frei zu werden, sich mit dem abgeschiedenen Salzbilder oder Basenbilder zu einer Säure verbindet, welche als Gas entweicht, oder welche überdestillirt.

Wasserstoffsäuren mit einfachem Radikal.

1 Chlorwasserstoffsäure. (Salzsäure. Hydrochlorsäure.)

Diese unter dem Namen Salzsäure von Alters her bekannte Säure hatte diesen Namen vom Kochsalze erhalten, durch dessen Zersetzung mit Schwefelsäure man sie gewann.

Die Chlorwasserstoffsäure kommt in der Natur nur unter den Produkten vulcanischer Thätigkeit frei vor, wo sie eine der luftförmigen Materien ist, welche aus der Mündung der Vulcane ausgetrieben werden. Sie kommt auch bisweilen frei in Wasseransammlungen vulkanischer Gegenden vor.

Das Kochsalz besteht aus Chlor und dem Metalle Natrium; wenn es mit wasserhaltiger Schwefelsäure übergossen wird, so verbindet sich das Natrium mit dem Sauerstoff des Wassers zu dem Alkali Natron, und mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron, während sich Wasserstoff und Chlor im Entstehungszustande zu Chlorwasserstoffsäure verbinden.

Zur Bereitung der Säure bedient man sich eines Apparates, wie er auf Taf. III. Fig. 1. abgebildet ist. In die Retorte bringt man zuerst das Kochsalz, und durch die Tubulirung wird dann concentrirte Schwefelsäure eingegossen. Man bedient sich in diesem Falle gern einer sogenannten Sicherheitsröhre (S. deren Beschreibung im alphabetischen Verzeichnisse im letzten Bde.), durch welche die Säure in kleinen Antheilen allmählig zugegossen wird, und wodurch, obgleich die Säure frei einlaufen kann, doch dem sich entwickelnden Chlorwasserstoffsäuregas der Ausgang versperrt wird. Auf 100 Theile Kochsalz werden 84 Theile Schwefelsäure von 1,85 erfordert. So wie die Säure mit dem Kochsalze in Berührung kommt, so entsteht eine Gasentwickelung mit Aufblähen der Masse, welche unbedingt aus der Retorte übersteigen würde, wenn man alle Säure auf einmal zusetzte. Die Retorte wird an eine Vorlage anlutirt, welche ebenfalls tubulirt und mit einer Ableitungsröhre versehen ist, welche in eine, zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllte Flasche geht. Mit der Vorlage be-

zweckt man, alles das, was zufälliger Weise übergehen könnte, so wie die weniger reine liquide Säure, welche gewöhnlich gegen das Ende der Operation überdestillirt, aufzufangen. Die Retorte wird auf einer Sandkapelle erhitzt; aber man fängt nicht eher an, Feuer darunter zu machen, als bis alle Schwefelsäure zugesetzt worden ist.

Da die Retorte bei dieser Operation gewöhnlich verloren geht, und tubulirte Retorten an vielen Orten sowohl theuer als schwer zu bekommen sind, so gebraucht man zu diesem Zwecke mit gleichem Vortheil entweder runde Glasbouteillen von passender Grösse, oder steinerne Krüge, in welche das Kochsalz eingeschüttet wird. In die Oeffnung des Gefässes steckt man einen passenden Pfropf von Holz, durch welchen zwei Röhren gehen, nämlich die vorher erwähnte Sicherheitsröhre, und eine nicht allzu dünne Röhre, zur Ableitung des Gases. Der Pfropf kann im Nothfall von Kork sein, welcher dann zwar von der Säure zerstört wird, aber dennoch vollkommen schliesst, wenn die Operation nicht allzulange dauert, oder mit Leichtigkeit durch einen anderen ersetzt werden kann, wenn er durchgefressen wird. Am besten ist es aber, hierzu Pfropfe von Speckstein anzuwenden. Die Fugen werden mit einem Lutum aus Thon und Leinölfirniss (S. Art. Kitt im letzten Bde.) dicht gemacht. Die Ableitungsröhre aus der Bouteille oder dem Kruge geht durch einen luftdicht in eine tubulirte Vorlage gesteckten Kork, welche dann sehr klein sein kann, und statt welcher man sich auch einer Flasche mit so weiter Oeffnung bedienen kann, dass die Ableitungsröhre für das Gas in denselben Kork gesteckt werden kann. Da hier die Wirkung der Säure auf den Kork nicht durch Wärme unterstützt wird, so hält derselbe in der Vorlage gewöhnlich während der Operation vollkommen dicht. Fig. 8. Taf. III. stellt einen solchen Apparat vor. A ist eine gewöhnliche grüne Bouteille, von ungefähr 200 bis 300 Cubikzoll Inhalt; B B ein auf einen Ofen passendes Gefäss (ein Sandbad), in welches die Bouteille gestellt und worin sie mit Sand umgeben wird; C die Sicherheitsröhre; D die Gasleitungsröhre, welche, gleich der vorhergehenden, luftdicht durch den durchlöcherten Pfropf von Holz gesteckt ist; E eine kleine tubulirte Vorlage zum Auffangen der überdestillirenden Flüssigkeit; F eine gekrümmte Röhre, welche durch den Kork

im Tubus der Vorlage gesteckt ist, und das Gas in die zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flasche H leitet; I ein Uebersatz zum Tragen der Vorlage. Nachdem die Ableitungsröhre in den Kork befestigt ist, umgiebt man das aus dem Kork hervorstehende Ende G derselben mit einem Platindrathe, den man so umbiegt, dass er gleichsam eine in die Vorlage reichende Verlängerung der Röhre bildet; hiermit wird bezweckt, dass die gewöhnlich gelb gefärbte Flüssigkeit, welche sich zu Ende der Operation in der Röhre zu verdichten anfängt, in die Vorlage zurückfliesse; denn ohne diese Vorrichtung würde sie durch den Gasstrom beständig vorwärts und bis in die Flasche getrieben, die reine Säure in dieser also verunreinigt werden. — Die Bereitung der Chlorwasserstoffsäure in liquider Form ist eine der gewöhnlichsten Operationen in den Laboratorien der Chemiker, und sie ist eines der am meisten gebrauchten Reagentien, dessen absolute Reinheit so nothwendig ist, dass man sich bei Anschaffung desselben nicht auf die Fabrikanten verlassen darf.

Ehemals bereitete man diese Säure meistens auf die Weise, dass die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und die Chlorwasserstoffsäure in flüssiger Gestalt aus der Retorte in die Vorlage überdestillirt wurde. Es war dabei gewöhnlich nothwendig, die Säure noch einmal umzudestilliren, um sie rein zu erhalten. Aber auf die oben beschriebene Art wird die Säure in Gasgestalt entwickelt, und es geht nur Chlorwasserstoffgas durch die Ableitungsröhre aus der Vorlage in das Wasser der zur Aufnahme der Säure bestimmten Flasche. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, und würde endlich, wenn man sie nicht künstlich abkühlte, so heiss werden, dass dadurch die Absorption des Gases in bedeutendem Grade erschwert würde. Desshalb stellt man diese Flasche in ein anderes Gefäss, welches mit kaltem Wasser gefüllt ist, das man entweder oft erneuert, oder, wenn es die Gelegenheit zulässt, mit Eis oder Schnee abkühlt. Das im Anfang kommende Gas geht durch das Wasser durch, und die Blasen hinterlassen einen schwachen Rauch, wenn sie auf der Oberfläche zerspringen. Diess ist bloss atmosphärische Luft aus dem Gefässe, welche mit schon zu Dunst condensirtem chlorwasserstoffsauren Gase vermischt ist. Die Menge der Luft vermindert sich bald, die aufsteigenden

Blasen werden immer kleiner und verschwinden endlich ganz. Das mit Heftigkeit ausströmende Gas wird dann mit einem klingenden Laute absorbirt, welcher durch das Zusammenschlagen der Flüssigkeit beim Verschwinden des Gases verursacht wird, und zugleich sieht man eine schwere Flüssigkeit in dicken Streifen unaufhörlich von der Mündung der Röhre herunter nach dem Boden der Flasche fliessen. Wegen dieses Umstandes braucht man die Leitungsröhre nicht tief in das Wasser einzusenken, sondern dieselbe nur die Oberfläche des Wassers berühren zu lassen, denn dieses wird immer zuerst an dem Boden, und zuletzt erst an der Oberfläche gesättigt. Je weniger die Röhre in das Wasser taucht, um so leichter ist es, den Apparat dicht zu erhalten, aus leicht einzusehenden Gründen. Wenn das Gas anfängt, nicht mehr absorbirt zu werden, so vertauscht man die Flasche mit einer anderen, mit frischem Wasser gefüllten Flasche.

Will man das Gas mit Beibehaltung seines gasförmigen Zustandes aufsammeln, so vertauscht man die Leitungsröhre mit einer anderen, welche so gebogen ist, dass sie in einen Quecksilberapparat geleitet werden kann; und die Sicherheitsröhre verschliesst man entweder mit einem Kork, oder giesst Quecksilber in dieselbe, denn sonst würde der Druck des Quecksilbers im Apparat das Gas durch die Sicherheitsröhre drängen. Man darf das Gas nicht eher über Quecksilber auffangen, als bis die Operation schon so lange gedauert hat, dass das Gas ohne merkbaren Rückstand vom Wasser verschluckt wird. Wie sehr man auch die Operation im Grossen vornehmen mag, so wird doch die vom Anfange der Operation im Gefässe befindliche atmosphärische Luft, wiewohl ihre Menge beständig abnimmt, doch nie absolut ausgetrieben, sondern immer findet man, dass eine, jedoch höchst wenig wahrnehmbare Menge, nach der Verschluckung des Gases, im Wasser übrig bleibt.

Das Kochsalz und die Schwefelsäure, welche man anwendet, sind selten so absolut frei von Feuchtigkeit, dass sich nicht etwas Wasser vorfinde, welches zur Erzeugung des Chlorwasserstoffgases nicht nöthig ist. Gegen das Ende der Operation destillirt dieses Wasser über, und die Gefässe füllen sich dabei mit Wasserdämpfen, welche sich bei der geringsten Abkühlung des Apparats condensiren, und dadurch

einen luftleeren Raum verursachen, zu dessen Ausfüllung die äussere Luft die Säure durch die Ableitungsröhre in die Vorlage pressen würde. Um dem zuvorzukommen, ist die Sicherheitsröhre so eingerichtet, dass die Luft auf diesem Wege mit Leichtigkeit eindringen, aber das Chlorwasserstoffsäuregas durch denselben nicht entweichen kann.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein Gas, welches bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Drucke der Luft beständig ist, welches aber bei einem Drucke von 40 Atmosphären und bei einer Temperatur von $+ 10^{0}$ in liquide Gestalt gebracht werden kann. Davy behandelte Salmiak mit Schwefelsäure in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre, auf die Weise, wie ich schon oben bei der Kohlensäure erwähnte, und erhielt dadurch eine gelbliche Flüssigkeit. Faraday zeigte hierauf, dass diese Farbe von einem Eisengehalte herrührte, und dass die flüssige Chlorwasserstoffsäure farblos ist. Nach Neumann, welcher diese Angabe zwar bestätigt gefunden hat, rührt indessen die gelbe Farbe noch öfter von organischen Materien als von Eisen her, und kann ausgebleicht werden, wenn man die Röhre in den Sonnenschein stellt. Sie bricht das Licht weniger als Wasser.

Das Chlorwasserstoffsäuregas ist farblos. Es hat einen scharfen und erstickend sauren Geruch, und raucht stark an der Luft, was davon herrührt, dass es in der Luft Wassergas condensirt, und sich damit in eine fein zertheilte wässrige Chlorwasserstoffsäure verwandelt, welche dann den sichtbaren Rauch bildet. Das spec. Gewicht des Chlorwasserstoffsäuregases wird zwischen 1,23 und 1,278 angegeben. Da dieses Gas, nach dem, was ich schon beim Chlor (Th. I. S. 234.) anführte, aus gleichen Volumen Wasserstoffgas und Chlorgas ohne Condensation besteht, so muss sein spec. Gewicht, wenn es nach dem des Chlorgases und des Wasserstoffgases berechnet wird, 1,269 sein, was zwischen beiden obigen Zahlen liegt.

Das Chlorwasserstoffsäuregas wird durch Kohle, selbst in der strengsten Hitze, nicht zersetzt, dagegen wird es von denjenigen Metallen zersetzt, welche das Wasser zersetzen, und diese verbinden sich mit dem Chlor und hinterlassen Wasserstoffgas, welches die Hälfte vom Volumen des sauren

Gases beträgt. Die Metalloxyde zersetzen es auf die Weise, dass sich das Chlor mit dem Metalle, und der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser verbindet, welches, wenn der Versuch bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, von dem Chlormetalle abdestillirt. Die am stärksten basischen Oxyde bringen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, durch die Zersetzung des Chlorwasserstoffsäuregases, einen hohen Grad von Hitze hervor. Bringt man z. B. wasserfreie reine Baryterde in Chlorwasserstoffsäuregas, so verwandelt sie sich unter Feuererscheinung in Chlorbarium, und es condensirt sich Wasser auf der innern Fläche des Glasgefässes. — Ohne die Gegenwart eines Körpers, womit sich das Chlor verbinden kann, lässt das Gas nicht so leicht seinen Wasserstoff fahren, und wenn man Chlorwasserstoffsäuregas mit Sauerstoffgas vermischt und durch das Gemisch elektrische Funken leitet, so entsteht wohl etwas Wasser und freies Chlor, aber die Zersetzung geht, nach Henry's Versuchen, nicht über $\frac{1}{35}$ vom Volumen des Gases.

Das Chlorwasserstoffsäuregas wird mit einer solchen Begierde vom Wasser verschluckt, dass sich ein mit diesem Gase gefülltes Gefäss, welches unter Wasser geöffnet wird, mit derselben Heftigkeit mit Wasser füllt, als wenn es luftleer gewesen wäre. Es ist diess ein schöner Versuch, welcher am besten auf die Art gelingt, dass man z. B. eine Flasche, nachdem sie über Quecksilber mit Gas fast angefüllt worden ist, mit dem Finger verschliesst, und dann mit der Oeffnung nach unten in ein Gefäss mit Wasser bringt, in welchem sie unter der Oberfläche desselben geöffnet wird.

Das mit Chlorwasserstoffsäuregas gesättigte Wasser bildet die sogenannte concentrirte Salzsäure. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft einen dicken, weissen Dampf ausstösst, einen stechenden, sauren Geruch und einen ätzend sauren Geschmack hat. Wird die Temperatur des Wassers bei oder nahe bei 0^0 erhalten, und dasselbe bei dieser Temperatur mit dem sauren Gase gesättigt, so kann das spec. Gewicht der Säure bis zu 1,2109 erhalten werden, und sie enthält dann ihr 480faches Volumen Gas. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft gesättigt, wird ihr spec. Gewicht 1,192. Die Flüssigkeit enthält dann 0,383 ihres Gewichts absorbirtes Chlorwasserstoffsäuregas. 1 Th.

Kochsalz giebt so viel saures Gas, als 1 Th. Wasser sättigt, dessen Gewicht dabei zu 1,62 vermehrt wird. Die mit Chlorwasserstoffgas vollkommen gesättigte Säure kocht bei jeder Temperatur über derjenigen, bei welcher sie gesättigt worden ist; aber eine Säure von 1,19 spec. Gewicht kocht, nach Dalton's Versuchen, in Destillationsgefässen erst bei $+60^{0}$, wobei sich ihr Gehalt an Chlorwasserstoffgas beständig vermindert, während sich allmählig der Kochpunkt bis zu $+110^{0}$ erhöht, worauf die Flüssigkeit unverändert, und ohne weiter vom sauren Gase etwas abzugeben, überdestillirt. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit ist dann 1,094. Kocht man ein Chlorwasserstoffsäure haltendes Wasser von einem geringeren spec. Gewichte, so entweicht das meiste Wasser, bis dass sich die Säure so concentrirt hat, dass ihr spec. Gewicht 1,094 geworden ist, worauf sie unverändert überdestillirt.

Die concentrirte Chlorwasserstoffsäure verhält sich zu organischen Materien gerade so wie die Schwefelsäure; sie schwärzt dieselben und zerstört ihre Zusammensetzung, aber sie übt diese zerstörende Wirkung weniger auf thierische als auf vegetabilische Materien aus. In verdünntem Zustande ist sie unwirksam; tropft man aber einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf Leinen oder Baumwolle, und lässt man die Säure durch Verdampfen sich concentriren, so wird die angefeuchtete Stelle mürbe und zerfällt. Die wässrige Säure hat bisweilen eine gelbe Farbe. Die gewöhnlichste Ursache davon ist etwas zersetzte organische Substanz, z. B. Lutum, Kork, oder eine andere zur Zusammensetzung des Apparates benutzte Materie. Bei der im Handel vorkommenden Säure, welche gegenwärtig in ausserordentlicher Menge als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Soda gewonnen wird, rührt diese Farbe hauptsächlich von Eisen her. Bisweilen auch setzt die Säure, nachdem sie einige Tage gestanden hat, ein rothes Pulver ab, welches Selen ist, und von einem Selen-Gehalte der Schwefelsäure herrührt. In keinem von diesen Fällen kann diese Säure als Reagens zu Untersuchungen angewandt werden, wenn sie auch zu technischem Behufe ganz brauchbar ist.

Folgende Tabelle, von Edm. Davy, zeigt die verschie-

dene Concentration der Säure bei verschiedenem specifischen Gewichte:

Spec. Gewicht.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,00
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Das Chlorwasserstoffsäuregas besteht in 100 Theilen aus 97,26 Chlor und 2,74 Wasserstoff, was 1 Atom von jedem Elemente ausmacht. Sein Atom wiegt 227,566; allein mit Basen verbindet es sich in einem solchen Verhältniss, dass für jedes Atom Sauerstoff in der Basis 2 Atome Chlorwasserstoffsäure aufgenommen werden, weil jedes Sauerstoff-Atom in der Basis 2 Atome Wasserstoff braucht, um Wasser zu bilden. Dasselbe gilt für die Wasserstoffsäuren aller Salzbilder. Das Doppelatom der Chlorwasserstoffsäure ist daher eine häufiger anwendbare Zahl. Es wiegt 455,132, und wird durch $\dot{C}l\,\dot{H}$ vorgestellt.

Ich habe erwähnt, dass die Chlorwasserstoffsäure eines der am meisten in der Chemie angewandten Reagentien ist. Ihre Anwendung in Künsten und Gewerben ist ebenfalls sehr ausgedehnt, wesshalb eine genaue Kenntniss von der Natur dieser Säure für den praktischen Chemiker von grösserer Nothwendigkeit ist, als die vieler anderen Säuren.

Königswasser. Wird die Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure vermischt, so verändert sich sogleich das Ansehen der Flüssigkeit, die Farblosigkeit geht in Gelb über, und sie nimmt, wenn die Säuren concentrirt waren, einen Geruch nach Chlor und salpetriger Säure an. Dieses Gemisch hat den technischen Namen Königswasser, *Aqua regis* oder

regia erhalten, aus dem Grunde, weil es das beste Auflösungsmittel für das Gold ist, welches von den älteren Chemikern der König der Metalle genannt wurde. Man erhält es am besten, wenn zwei Theile Salzsäure mit 1 Th. Scheidewasser vermischt werden; öfters bereitet man es auch aus Salzsäure, in welcher man Salpeter auflöst, oder aus Scheidewasser, in welchem man Kochsalz auflöst. Die Eigenschaft dieses Gemisches, Metalle besser aufzulösen, als es jede der Säuren für sich thun würde, erklärt sich daraus, dass sich in der Flüssigkeit auf Kosten der Salpetersäure Chlor bildet, indem diese vom Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu salpetriger Säure reducirt wird, und die gelbe Farbe rührt sowohl von dieser als von Chlor her, welche beide eine gelbe Farbe besitzen. Die Zersetzung geht indessen nicht weiter, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt wird, wo dann die Zersetzung so lange vor sich geht, bis eine der Säuren zersetzt ist. Wird ein Metall in Königswasser gebracht, so nimmt es Chlor auf, löst sich in der Flüssigkeit auf, und die Operation dauert so lange, bis alles Metall in Chlormetall verwandelt, oder eine der Säuren zersetzt ist. Der Fortgang der Operation beruht dann darauf, dass sich die Flüssigkeit nie mit freiem Chlor sättigen kann, weil dieses von dem Metalle weggenommen wird. In der Wärme geht diese Auflösung schneller vor sich als in der Kälte; wendet man aber das Königswasser zu concentrirt an, so kann man leicht viel Chlor verlieren, wenn man Wärme anbringt. Bei der Auflösung eines Metalles in Königswasser wird Stickoxydgas entwickelt, und man könnte desshalb auf die Vermuthung kommen, dass der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure bis zu Stickoxyd reducire; aber Humphry Davy hat durch Versuche gezeigt, dass einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und salpetriger Säure die Eigenschaften des Königswassers ganz mangeln. Die Entwickelung von Stickoxydgas rührt folglich von der freiwilligen Zersetzung der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxydgas her, deren ich bei dieser Säure erwähnte. Das Königswasser wird allgemein zur Auflösung von Gold, Platin und Schwefelmetallen, und zur Oxydation des Schwefels zu Säure, und in mehreren ähnlichen Fällen benutzt.

2. Bromwasserstoffsäure.

Die Angaben von Balard, dem Entdecker der Bromwasserstoffsäure, sind die einzigen, welche man bis jetzt über diese Säure besitzt.

Brom und Wasserstoff vereinigen sich nur schwierig mit einander. Das Sonnenlicht trägt nichts zu ihrer Vereinigung bei, allein bei einer erhöhten Temperatur verbinden sie sich, wiewohl langsam. Das Brom scheidet das Jod, den Schwefel und den Phosphor aus ihren Verbindungen mit Wasserstoff aus, und bildet Bromwasserstoffsäure; aber das Wasser zersetzt es bei keiner Temperatur.

Bromwasserstoffsäure kann man erhalten durch Destillation von Bromkalium mit concentrirter Schwefelsäure; auf diese Weise erhält man aber die Säure mit Brom und mit schwefliger Säure vermischt, weil der Wasserstoff der Bromwasserstoffsäure einen Antheil Schwefelsäure zersetzt. Die beste Methode besteht darin, dass man Brom und Phosphor unter einer kleinen Menge Wasser mit einander in Berührung bringt; es bildet sich dann Phosphor-Bromür oder-Bromid, welches sich mit Wasser zersetzt, unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäuregas, welches man über Quecksilber auffängt oder von Wasser absorbiren lässt, gerade so wie es von der Chlorwasserstoffsäure angegeben ist.

Das Bromwasserstoffsäuregas ist farblos und bildet an der Luft einen dicken Rauch. Es riecht wie Chlorwasserstoffsäuregas. Sein spec. Gew. ist 2,731. Für sich oder mit Sauerstoffgas gemengt, durch eine glühende Röhre geleitet, verändert es sich nicht. Zu den Metallen und ihren Oxyden verhält es sich ganz wie das Chlorwasserstoffsäuregas. Chlor scheidet das Brom daraus ab, und verwandelt sich in Chlorwasserstoffsäure. Das Bromwasserstoffsäuregas wird augenblicklich vom Wasser absorbirt, welches, wenn es damit gesättigt ist, rauchend wird.

Die so erhaltene flüssige Bromwasserstoffsäure hat ein grösseres spec. Gew. als die Chlorwasserstoffsäure. Sie ist farblos, sehr sauer, und erhält sich in der Luft ohne Veränderung; sie löst Brom in grösserer Menge auf, als Wasser für sich, und wird dadurch dunkelroth. Ob diese Auflösung eine proportionirte Verbindung zwischen Wasserstoff und einer

grösseren Menge Brom, oder eine blosse Auflösung sei, ist nicht ausgemacht. Bei der Destillation verflüchtigt sich das Brom, und der grösste Theil der Bromwasserstoffsäure bleibt in der Retorte. Von Salpetersäure wird diese Säure zersetzt; es wird etwas Brom frei, und es bildet sich ein Königswasser, welches Gold und Platin auflöst.

Die Zusammensetzung der Bromwasserstoffsäure ist analog der der Chlorwasserstoffsäure. Sie besteht aus gleichen Volumen ihrer Elemente, ohne Verdichtung mit einander verbunden, so dass, wenn man das Gas mittelst Kaliums zersetzt, sich Bromkalium bildet und ein halbes Vol. Wasserstoffgas zurückbleibt. In 100 Gewichtstheilen besteht diese Säure aus 98,73 Brom und 1,27 Wasserstoff. Ihr Doppelatom, B̈ Ḧ, wiegt 990,786.

Die Bromwasserstoffsäure kann sich mit Phosphorwasserstoff verbinden. Man erhält die Verbindung in kleinen würfelförmigen Krystallen auf der innern Seite der Glasglocke angeschossen, wenn man die beiden Gase über Quecksilber mit einander mengt. In grossen, theils klaren, theils undurchsichtigen Würfeln erhält man sie auf folgende Weise: In Phosphorwasserstoffgas, welches in einer Glasglocke über Quecksilber enthalten ist, lässt man ein wenig Bromkiesel aufsteigen. So lange kein Wasser zugegen ist, wirken sie nicht auf einander; das Gas verliert nur seine Selbstentzündlichkeit, wenn es selbstentzündliches war. Wird aber ein Tropfen Wasser hinzugesetzt, so entsteht Kieselsäure und Bromwasserstoffsäure, welche sich allmählig in Gasform entwickelt, und wodurch die Vereinigung langsamer vor sich geht und die Krystalle sich besser ausbilden können. Wenn der erste Tropfen Wasser zersetzt ist, lässt man noch einen zweiten hinzu, und ist der Bromkiesel ganz zersetzt, so lässt man das übrig gebliebene Phosphorwasserstoffgas auf die Weise aus der Glocke, dass man dieselbe in das Quecksilber einsenkt und das Gas Blase für Blase herauslässt, ohne welche Vorsicht sich das Gas in der Glocke, und zugleich auch die neugebildete Verbindung entzünden könnte.

Diese Art von Verbindung, welche die Chlorwasserstoffsäure nicht eingeht, wohl aber die Jodwasserstoffsäure, ist zuerst bei der letztern von Dulong, und später bei der Bromwasserstoffsäure von Serullas entdeckt worden. Sie hat einige Analogie mit den Ammoniumsalzen, und ist so

zusammengesetzt, dass, wenn man jedes Atom Phosphor durch ein At. Stickstoff ersetzt, Brom- oder Jod-Ammonium entsteht. Auch findet hierbei der bemerkenswerthe Umstand statt, dass sowohl diese letzteren, als jene Phosphorwasserstoff-Verbindungen in Würfeln krystallisiren.

Der bromwasserstoffsaure Phosphorwasserstoff kann, so lange er sich in einer nicht sauerstoffgashaltigen Gasart befindet, von einer Stelle des Gefässes zur anderen sublimirt werden. In der Luft erhitzt, entzünden sich die Krystalle und verbrennen. Sie ziehen Feuchtigkeit an und zersetzen sich mit Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas; in verschlossenen Gefässen lassen sie sich aufbewahren. Mit Wasser übergossen, zersetzen sie sich so rasch, dass das Gas mit Aufbrausen entweicht und flüssige Bromwasserstoffsäure zurückbleibt. Diese Verbindung besteht aus 1 Atom Bromwasserstoffsäure und 1 At. Phosphorwasserstoff, $PH^3 + BH$, und enthält in 100 Theilen 69,75 Th. Bromwasserstoffsäure und 30,25 Th. Phosphorwasserstoff.

3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure kommt nicht frei in der Natur vor, und sie kann auch nicht mit Vortheil dadurch bereitet werden, dass ein Jodmetall, z. B. Jodnatrium, mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt wird, weil die Jodwasserstoffsäure durch die Schwefelsäure zersetzt wird, wobei sich Wasser und schweflige Säure bilden, während Jod in freier Gestalt abgeschieden wird.

Man hat mehrere Arten, die Jodwasserstoffsäure zu bereiten, je nachdem man sie in Gasgestalt, oder, mit Wasser verbunden, in flüssiger Gestalt zu erhalten wünscht. Gasförmig wird sie auf folgende Weise erhalten: In einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, oder in einem schmalen Glaskolben vermengt man 9 Th. Jod mit 1 Th. Phosphor, und bedeckt darauf das Gemenge mit einer Lage von Glaspulver. Das Gemenge wird hierauf erwärmt, bis die Verbindung vor sich gegangen ist, und nachdem sich das Glas wieder abgekühlt hat, feuchtet man das Glaspulver mit Wasser an, versieht die Oeffnung des Kolbens mit einem Korke, durch welchen eine zur Auffangung des Gases schickliche Röhre geht. Sobald der Jodphosphor vom Wasser be-

rührt wird, bildet sich phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure, welche, da das Wasser nicht zu ihrer Condensation hinreicht, in Gasgestalt entweicht. Es kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, weil dieses sehr schnell Jod daraus aufnimmt und freies Wasserstoffgas zurücklässt; noch weniger kann es über Wasser aufgesammelt werden, weil es von diesem bald condensirt wird. Man muss es desshalb durch eine lange Röhre, welche bis auf den Boden einer stehenden Flasche reicht, in diese hineinleiten, und darauf achten, bis sich die Flasche mit so viel Gas gefüllt hat, dass es oben heraus entweicht, worauf man die Flasche mit einer anderen vertauscht, gerade so, wie ich es beim Chlor beschrieben habe. Anfangs entwickelt sich das Gas ohne Anwendung von Wärme, später muss aber die Entwickelung durch eine gelinde erhöhte Temperatur unterstützt werden.

Die leichteste Methode, Jodwasserstoffsäuregas zu bereiten, soll nach F. d'Arcet darin bestehen, dass man unterphosphorige Säure, die so concentrirt ist, dass sie beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas entwickelt, in einem passenden Gasentwickelungsapparat mit ihrem gleichen Gewicht Jod vermischt, und das Gemenge gelinde erhitzt. Die Entwickelung des sauren Gases geschieht rasch und gleichförmig. Man kann es in diesem Falle über Quecksilber aufsammeln, weil sich das Gefäss zu rasch füllt, als dass das Gas Zeit hätte, auf das Quecksilber zu wirken. Die zurückbleibende Phosphorsäure ist weiss, und scheint die, weiter unten beschriebene Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoffsäure zu enthalten.

Das Jodwasserstoffsäuregas gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorwasserstoffsäuregas. Es ist farblos, raucht an der Luft, riecht sauer und erstickend, und wird in grosser Menge von Wasser absorbirt. Es ist eines der schwersten Gase. Sein spec. Gewicht ist 4,443, nach Gay-Lussac's Wägung, und es besteht aus gleichen Volumen Jodgas und Wasserstoffgas, welche sich bei der Verbindung nicht condensirt haben. Hiernach wird das berechnete spec. Gewicht 4,3849. Wird dieses Gas für sich erhitzt, so wird es bei der Glühhitze einem Theile nach in Wasserstoffgas und Jodgas zersetzt; wenn es aber mit Sauerstoffgas gemengt ist, so

verwandelt

verwandelt es sich vollkommen in Wasser und Jod. Alle oxydirte Körper, welche mit keiner ausgezeichnet starken Affinität den Sauerstoff festhalten, z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure, Eisenoxydsalze u. a. m., oxydiren den Wasserstoff und scheiden Jod ab. Wird es mit Chlorgas gemengt, so entsteht Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod. Die Metalle nehmen Jod daraus auf, und hinterlassen das halbe Volumen Wasserstoffgas. Die Metalloxyde bilden Wasser und Jodmetalle. Es ist noch unbekannt, ob dieses Gas durch Druck flüssig gemacht werden kann.

Wässrige Jodwasserstoffsäure erhält man, entweder wenn Wasser mit dem, auf die eben beschriebene Weise bereiteten Gase gesättigt, oder wenn Jod mit Wasser angerührt und hierdurch ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, während man die Flüssigkeit beständig umrührt. Es verbindet sich hierbei das Jod mit dem Wasserstoff, und der Schwefel wird ausgeschieden. Man setzt die Operation so lange fort, bis die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Schwefelwasserstoffgas enthält, worauf man sie zur Verjagung dieses Ueberschusses erhitzt, dann filtrirt und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Bei dieser Operation muss die Masse desshalb beständig umgerührt werden, weil sonst der ausgefällte Schwefel mit dem noch nicht in Säure verwandelten Jod zusammenbäckt, welches dann vom Schwefel so umschlossen wird, dass es nicht mehr mit dem Schwefelwasserstoffgase in Berührung kommen kann. Man wurde hierdurch unrichtigerweise veranlasst, diesen gefällten Schwefel als eine Verbindung von Schwefel mit Jod und Wasserstoff zu betrachten.

Die Jodwasserstoffsäure wird vom Wasser eben so heftig wie die Chlorwasserstoffsäure verschluckt, aber erstere wird in weit grösserer Menge davon aufgenommen. Die gesättigte Flüssigkeit ist farblos und rauchend, und dem Geschmack und Geruch nach der rauchenden Chlorwasserstoffsäure gleich. Wird sie erhitzt, so entweicht, nach Gay-Lussac, Gas, bis das spec. Gewicht der übrigbleibenden Säure 1,70 wird. Ihr Kochpunkt fällt dann zwischen + 125° und + 128°. Wird wässrige Jodwasserstoffsäure in Berührung mit der Luft gelassen, so färbt sie sich nach und nach

gelb, braun und endlich ganz dunkelbraun. Diese Veränderung wird dadurch bewirkt, dass sich der Wasserstoff allmählig auf Kosten der Luft oxydirt, bis endlich nur die Hälfte desselben in Verbindung mit dem ganzen Jodgehalt übrig bleibt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Jod bis zur Sättigung in wässriger Jodwasserstoffsäure auflöst.

Da das Jodgas das schwerste, und das Wasserstoffgas das leichteste der Gase ist, so fällt der procentische Gehalt von Wasserstoff in der Jodwasserstoffsäure sehr gering aus. Er beträgt im Jodwasserstoffgas 0,784 auf 99,216 Jod, und in der braunen Verbindung 0,394 auf 99,606 Jod. Die Jodwasserstoffsäure besteht aus einem Atom von jedem Elemente. Ihr Doppelatom wird durch $\dot{I}\dot{H}$ vorgestellt und wiegt 1591,979. Die braune Verbindung besteht aus 1 At. Wasserstoff und 2 At. Jod; ihr Doppelatom, $\dot{I}^2\dot{H}$, wiegt 3171,478.

Jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff. Diese Verbindung kann durch Vermischung der beiden Gase über Quecksilber erhalten werden. Am vortheilhaftesten aber erhält man sie auf folgende, von Serullas angegebene Weise: In eine tubulirte Glasretorte legt man 60 Th. Jod und 15 Th. fein granulirten Phosphor, und vermengt sie innig mit grobem Glaspulver; alsdann setzt man 8 bis 9 Th. Wasser hinzu. Nachdem man den Tubus der Retorte verschlossen hat, fügt man vermittelst eines Korks an den Hals derselben ein weiteres Glasrohr, dessen anderes Ende mit einem Kork verschlossen wird, durch den eine abwärts gebogene Glasröhre gesteckt ist, deren Mündung in Wasser tauchen kann. Indem das Gemenge in der Retorte gelinde erhitzt wird, entsteht Jodwasserstoffsäure und unterphosphorige Säure. Diese wird in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt, welches letztere sich mit der Jodwasserstoffsäure zu einem festen Körper verbindet, der sich in den oberen Theilen der Retorte sublimirt. Durch gelindes Erhitzen treibt man die Verbindung nicht allein aus der Retorte, sondern auch aus ihrem Hals, bis in das Glasrohr, worin sie sich in Gestalt einer harten Kruste ansetzt, die 12 bis 15 Theile wiegt. Die im Ueberschuss sich bildende Jodwasserstoffsäure entweicht durch die gekrümmte Röhre und wird vom Wasser aufgenommen. — Die Bildung dieser überschüssigen Säure scheint zu zeigen, dass in der Vorschrift zur Bereitung dieser Ver-

bindung die Quantität des Phosphors mit Vortheil vermehrt werden kann.

Die erhaltene salzartige Masse ist etwas gelblich, und muss, damit sie rein und farblos werde, nochmals sublimirt werden. Am besten ist es, hierbei noch eine geringe Spur Wasser hinzuzusetzen, weil sie dadurch in grösseren und regelmässigeren Krystallen erhalten wird. Durch das Wasser wird zwar eine geringe Menge davon zersetzt unter Bildung von concentrirter Jodwasserstoffsäure; da aber diese weniger flüchtig ist, als das Salz, so sublimirt sich dieses, mit Zurücklassung der Säure, die sich nicht eher verflüchtigt, als bis die Temperatur bis zu + 128° gestiegen ist; das Salz aber sublimirt sich schon bei viel niedrigerer Temperatur.

In Gasform mit Luft oder Sauerstoffgas gemengt, lässt sich diese Verbindung entzünden und verbrennt; für sich aber wird das Gas nicht zersetzt, selbst nicht, wenn es durch glühende Röhren von Glas oder Porzellan getrieben wird. Von Wasser und allen wasserhaltigen Flüssigkeiten wird die Verbindung zersetzt; in der Flüssigkeit bleibt Jodwasserstoffsäure, und es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas in seiner nicht selbstentzündlichen Modification. Bringt man die Verbindung über Quecksilber in Ammoniakgas, so wird sie in Jodammonium und in Phosphorwasserstoffgas, von demselben Volumen wie das Ammoniakgas, verwandelt; aber dieses Phosphorwasserstoffgas ist nun das selbstentzündliche. Auch bei der Zersetzung durch liquides kaustisches Ammoniak, wird das entwickelte Gas selbstentzündlich. Sauerstoffgas, atmosphärische Luft, Kohlensäure-, Chlorwasserstoffsäure- und Schwefelwasserstoffgas sind bei gewöhnlicher Lufttemperatur ohne Wirkung darauf. Von liquiden concentrirten Säuren wird sie zersetzt. In Schwefelsäure entwickelt sie ein Gemenge von Schwefligsäure- und Schwefelwasserstoffgas, und in der Säure schlägt sich Schwefel, Phosphor und Jod nieder. Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure oder Jodsäure, auf die Verbindung getropft, zersetzen dieselbe unter Feuer-Erscheinung. Von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird sie nicht angegriffen. Chlorsaures, bromsaures und jodsaures Kali entzündet dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Salpeter muss dazu erst erhitzt werden, eben so überchlorsaures Kali. Metalloxydsalze werden davon in der Art verändert, dass zuerst die Jodwasserstoffsäure

ihre Reaction äussert und Phosphorwasserstoff frei wird, wenn das Metallsalz in unzureichender Menge vorhanden war; oder es äussert auch das letztere Gas seine Wirkung auf den überschüssig vorhandenen Antheil des Salzes. Gepulvertes salpetersaures Silberoxyd, auf das Salz gestreut, bildet, unter heftiger Zersetzung der Salpetersäure, Jodsilber und phosphorsaures Silberoxyd. Wird bloss Silberoxyd darauf gestreut, so entsteht Jodsilber, und es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, welches sich entzündet. Wird das Salz mit Quecksilberbromid vermischt, so entsteht eine Doppelzersetzung; man erhält Quecksilberjodid und bromwasserstoffsauren Phosphorwasserstoff, jedoch gemengt mit unzersetztem jodwasserstoffsauren Salze; zugleich wird etwas Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas abgeschieden. Mit Cyanverbindungen erhält man ein Jodür, Cyanwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas. — Vom wasserfreien Alkohol wird das Salz ebenfalls zersetzt; es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas und es bildet sich Jodwasserstoffäther, welcher aus der Flüssigkeit durch Wasser niedergeschlagen wird.

Diese Verbindung besteht aus 1 Atom Jodwasserstoffsäure und 1 At. Phosphorwasserstoff, $PH^3 + IH$, und enthält in 100 Th. Jodwasserstoffsäure 78,744 und Phosphorwasserstoff 21,256.

4. Fluorwasserstoffsäure.

Die Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor. Man bereitet sie aus dem Flussspath, einem Mineral, welches eine Verbindung von Fluor mit Calcium ist. Wiewohl schon 1670 Schwankhard in Nürnberg vermittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas zu ätzen verstand, blieb doch die Ursache dieser Erscheinung ein ganzes Jahrhundert den Chemikern verborgen.

Scheele zeigte 1771, dass diese Eigenschaft, in Glas zu ätzen, von einer eigenen Säure herrühre, welche durch Schwefelsäure aus dem Flussspath entwickelt werde. Aber die Säure, welche Scheele unter dem Namen Flussspathsäure beschrieb, war nicht rein, sondern durch sehr viel Kieselsäure verunreinigt, wodurch viele Streitigkeiten über ihre wahre Natur entstanden, bis Wenzel im Jahre 1783 zeigte,

dass die Flusssäure kieselfrei und rauchend erhalten werde, wenn sie in passenden Apparaten von Metall bereitet würde. Gay-Lussac und Thénard gaben im Jahre 1810 bestimmtere Vorschriften zur Bereitung der reinen Säure, und beschrieben ihre bis dahin fast unbekannten Eigenschaften.

Man erhält concentrirte, wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, wenn ein ausgesuchter, kieselfreier und reiner Flussspath zu sehr feinem Pulver gerieben, und mit seinem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte von Blei vermischt wird, deren langer Hals in eine kleinere Vorlage mündet. Die Säure entwickelt sich nicht sogleich, sondern das Gemenge wird zähe und halbdurchscheinend, und wenn eine Gasentwickelung entsteht, so rührt diese von Fluorkieselgas her, durch die Gegenwart von Kieselsäure gebildet, und es wird hierdurch immer ein sogleich sich zeigendes Aufblähen der Masse und Entwickelung eines rauchenden Gases verursacht. Die Vorlage wird mit Schnee oder gestossenem Eis umgeben und die Retorte gelinde erwärmt. Man hört bald die Masse in's Kochen kommen und die Säure destillirt über, wobei etwas davon durch die Fuge der Vorlage wegraucht; dessen ungeachtet aber darf man nicht lutiren, weil dadurch die Säure verunreinigt werden würde. Wenn alle Säure überdestillirt ist, so wird die Vorlage weggenommen, und die Säure in eine mit einem gut schliessenden Pfropf versehene Flasche von Platin oder Gold gegossen, wobei man sich vor dem Einathmen der Dämpfe wohl zu hüten hat. In Ermangelung dieser theueren Verwahrungs-Gefässe kann man sich einer bleiernen Flasche bedienen, an welcher sich jedoch keine Zinnlöthung befinden darf, weil diese von der Säure sehr schnell aufgelöst wird.

War der Flussspath rein und frei von fremden Materien, so ist die Säure farblos und wasserklar. Aber sehr oft enthält der Flussspath fein eingesprengte Theilchen von Bleiglanz (Schwefelblei), welcher das Wasser der Schwefelsäure zersetzt, und Schwefelwasserstoffgas und schwefligsaures Gas liefert; die Säure wird dann milchig und unklar von Schwefel, welcher sich jedoch bald absetzt.

Diese Gewinnung der Fluorwasserstoffsäure gründet sich darauf, dass das chemisch gebundene Wasser der Schwefelsäure zersetzt wird; der Sauerstoff desselben oxydirt das Cal-

cium zu Kalkerde, welche mit der Schwefelsäure Gyps bildet, und der Wasserstoff bildet mit dem Fluor Fluorwasserstoffsäure.

Diese Säure raucht stark an der Luft und ist sehr flüchtig. Ihr Kochpunkt, welcher nicht mit Sicherheit bestimmt ist, liegt nicht bedeutend über + 15°, wesshalb sie, da sie nur schwierig in diesem concentrirten Zustande aufzubewahren ist, gewiss nie so aufbewahrt werden darf. Sie wird bei — 20° nicht fest. Eine ihrer ausgezeichnetsten Eigenschaften ist, das Glas anzufressen. Wenn man das Metallgefäss, worin die concentrirte Säure aufbewahrt ist, unter Glocken von Glas stellt, so findet man diese in Kurzem so angelaufen, dass sie ihre Durchsichtigkeit verloren haben. Tropft man einen Tropfen der Säure auf ein Glas, so erhitzt sie sich, geräth sogleich in's Kochen, verfliegt als dicker Rauch, und lässt die Stelle, auf welcher sie sich befand, ausgefressen und mit einem Pulver bedeckt, welches aus den Bestandtheilen der Säure und des Glases besteht. Alle diese Wirkungen rühren von der ausgezeichneten Verwandtschaft der Säure zur Kieselsäure her, in Berührung mit welcher sie eine eigenthümliche gasförmige Verbindung bildet, welche ich später beschreiben werde. Aus diesem Grunde kann man sich keiner Glasgefässe bei Bereitung oder zur Aufbewahrung dieser Säure bedienen; denn die Gefässe werden davon zerfressen, und die erhaltene Säure enthält sehr viel Kieselsäure; und aus demselben Grunde konnte auch Scheele diese Säure nicht rein erhalten, denn er bediente sich zu ihrer Bereitung immer der Glasgefässe. — Mit Wasser verbindet sich die Fluorwasserstoffsäure mit gleicher Heftigkeit wie die Schwefelsäure, und lässt man die Säure tropfenweise in Wasser fallen, so verursacht jeder Tropfen ein Zischen, gleich einem eingetauchten glühenden Eisen.

Die mit Wasser vermischte Fluorwasserstoffsäure wird mit Vortheil zu verschiedenem chemischen Behufe angewandt, und kann leichter aufbewahrt werden, wesshalb man diese Säure lieber in dieser Form bereitet und anwendet. Zu diesem Behufe bedient man sich einer platten Bleiflasche, Tab. III. Fig. 9., in welcher der Flussspath mit Schwefelsäure vermischt wird. Diese Flasche wird mit einem eingeschmirgelten Pfropf von Blei verschlossen, welcher mit einer, wie

in Fig. 10. abgebildeten, niederwärts gebogenen Röhre von Blei versehen ist. In eine bleierne, destillirtes Wasser enthaltende Flasche wird die Röhre so eingeführt, dass sie nur die Oberfläche des Wassers berührt. Die Flasche stellt man in kaltes oder mit Eis gemengtes Wasser. Wenn der Bleipfropf nicht dicht hält, so kann man die Fuge entweder mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit geschmolzenem Kautschuck bestreichen, welches sowohl den sauren Dämpfen, als der Temperatur des Apparates vollkommen widersteht. Die Erwärmung geschieht am besten mittelst einer Oellampe. Wenn die Röhre in dem Recipienten unter die Oberfläche des Wassers reicht, so geschieht es leicht, dass durch zufällige Abkühlung des Apparates ein Theil der überdestillirten, mit dem Wasser vermischten Säure eingesogen, und die Operation dadurch verdorben wird. Als Recipienten kann man auch, statt der Bleiflasche, einen Tiegel oder eine Schale von Platin gebrauchen, in welche man Wasser giesst, und die man in mit Eis gemengtes Wasser stellt; hierdurch hat man den Vortheil, dass man besser sieht, wie die Leitungsröhre im Wasser steht. Man leitet die Säure so lange in's Wasser, bis es den gewünschten Grad von Concentration erlangt hat. — Es ist selten möglich, einen von Kieselsäure so freien Flussspath zu bekommen, dass man die erhaltene Säure als völlig davon frei betrachten kann. Sie muss desshalb noch einer Operation unterworfen werden, welche darin besteht, dass man so lange der Säure eine Auflösung von Fluorkalium tropfenweise zusetzt, als man noch einen gallertartigen Niederschlag dadurch entstehen sieht. Man kann auch so lange saures Fluorkalium in fester Form zusetzen, als dieses aufgelöst und durch Umrühren in dieselbe gallertartige Materie verwandelt wird. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von Fluorkalium mit Fluorkiesel. Sobald er sich abgesetzt hat, wird das Klare abgegossen und in einem kleinen Destillationsapparat von Platin umdestillirt. Das Destillat ist nun reine verdünnte Fluorwasserstoffsäure, welche in einer Flasche von Platin oder Gold aufbewahrt wird. Die beste Art, die Flasche zu verschliessen, ist mittelst eines auf den Hals der Flasche geschraubten Deckels (Hütchens), welcher auf einen um den Hals der Flasche gelegten Ring von mit Wachs getränktem Leder drückt. Für eine schwache Säure, für deren

Reinheit man weniger besorgt ist, kann man sich einer inwendig mit geschmolzenem Wachs überzogenen Glasflasche bedienen.

Die Fluorwasserstoffsäure verhält sich zu den Metallen im Allgemeinen wie die Sauerstoffsäuren, und entwickelt mit denjenigen, welche das Wasser zersetzen, Wasserstoffgas. In concentrirtem Zustande sind diese Einwirkungen heftig, und wenn z. B. Kalium auf concentrirte Säure geworfen wird, so entsteht Explosion mit Feuererscheinung. Aber diese Säure löst auch verschiedene brennbare Körper auf, welche nicht von andern Säuren, selbst nicht von Königswasser angegriffen werden. So löst sie, mit Entwickelung von Wasserstoffgas, ungeglühten Kiesel, Zirconium, Tantalum auf, und wenn sie mit Salpetersäure vermischt wird, so löst sie, unter Entwickelung von Stickoxydgas, geglühten Kiesel und Titan auf. Dagegen löst dieses Gemenge keines der edlen Metalle, wie Gold, Platin, auf, für welche das Königswasser das Auflösungsmittel ist. Verschiedene oxydirte Körper, welche nicht von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, lösen sich mit Leichtigkeit in Fluorwasserstoffsäure auf, z. B. Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure; und im Allgemeinen hat die Fluorwasserstoffsäure die Eigenschaft, sich mit anderen, besonders den schwächeren Säuren, auf eine solche Weise zu verbinden, dass dadurch Säuren gebildet werden, welche zu der eigenen Klasse von Wasserstoffsäuren mit zwei Radikalen gehören, deren ich S. 178. erwähnte, und wovon ich als Beispiel die flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure anführte.

Gay-Lussac und Thénard warnen vor den Wirkungen der Fluorwasserstoffsäure auf die Haut, die selbst in geringen Mengen äusserst heftig und unerträglich schmerzhaft sind, und bösartige Wunden verursachen, welche langsam heilen. Man braucht nur die Haut mit der Spitze einer Nadel zu berühren, die mit flüssiger Fluorwasserstoffsäure befeuchtet ist, um sich einer schlaflosen Nacht und zuweilen sogar Fieberanfällen auszusetzen. Einige junge Chemiker, welche bei ihren Versuchen behülflich waren, und dabei unvorsichtigerweise ihre Finger einige Sekunden lang den Dämpfen der Säure aussetzten, bekamen davon schwere Schäden, die erst nach mehreren Wochen heilten. Die gewöhnliche

Wirkung der Säure ist zuerst ein heftiger Schmerz auf der damit berührten Stelle, dann werden die umliegenden Theile weiss und schmerzhaft, und obenauf bildet sich eine Blase mit einer dicken weissen Decke, welche Eiter enthält. Die Säure verbindet sich so mit der Haut, dass sie selbst durch Kali nicht weggewaschen werden kann, wiewohl das Anfeuchten mit diesem den Schaden lindert; auch wird der Schmerz gemildert, wenn man die Blase so schnell wie möglich öffnet. Bei der verdünnten oder kieselhaltigen Fluorwasserstoffsäure verhindert die Anwesenheit des Wassers oder der Kieselsäure diese Wirkungen.

Wiewohl es noch nicht gelungen ist, das Fluor zu isoliren, so können wir doch mit grosser Genauigkeit die Proportionen bestimmen, nach denen es sich mit anderen Körpern verbindet. Die Fluorwasserstoffsäure besteht in 100 Th. aus 94,93 Th. Fluor und 5,07 Th. Wasserstoff. Es ist anzunehmen, dass diese Zahlen gleichen Atomen entsprechen. Das Gewicht des Doppelatoms, $\ddot{H}F$, ist 286,281.

Die Fluorwasserstoffsäure hat eine technische Anwendung, sie wird nämlich zum Graviren in Glas gebraucht. Man überzieht das Glas mit Aetzwachs oder Aetzfirniss und zeichnet in diesen Ueberzug, so dass das Glass entblösst wird. Man ätzt hierauf entweder mit der wässrigen oder mit der dampfförmigen Säure. In ersterem Falle formt man eine aufwärtsstehende Kante von Wachs um das Glas herum, und übergiesst es mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure. In dem anderen Falle vermischt man Flussspathpulver und Schwefelsäure in einem Platintiegel (oder einem Bleigefässe), welcher dann mit dem bezeichneten Glase bedeckt wird; hierauf erwärmt man das Gefäss so gelinde, dass das Aetzwachs nicht schmelzen kann. Bedient man sich flüssiger und verdünnter Säure, so erscheint das Gezeichnete polirt; hat man dagegen concentrirte oder dampfförmige Säure angewandt, so wird die Zeichnung matt und besser sichtbar. Die Ursache hiervon ist, dass sich in den Strichen Fluorkieselkalium festsetzt, welches durch die Einwirkung der Säure auf die Bestandtheile des Glases gebildet, dagegen aber, wenn die Säure verdünnt ist, von dem Wasser derselben weggespült wird, ohne sich befestigen zu können. Man benutzt diese Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure zur Entdeckung der Gegen-

wart von Fluor in Körpern, welche man untersuchen will. Diese Reaction bewirkt man so, dass man ein Glas so stark erwärmt, dass es, wenn es mit einem Stück Wachs bestrichen wird, einen dünnen Ueberzug von Wachs erhält. Nach der Erkaltung des Wachses zeichnet man mit der Spitze einer messingnen Nadel, z. B. einer Stecknadel, oder besser mit zugespitztem Blei oder Zinn hinein. Die zu untersuchende Materie wird zu feinem Pulver gerieben und mit Schwefelsäure in einem Platintiegel vermischt, welcher mit dem bezeichneten Glase bedeckt und dann mit der Vorsicht erwärmt wird, dass das Wachs nicht schmilzt. Nach einer halben Stunde wird das Glas abgenommen und vorsichtig zum Schmelzen des Wachses erwärmt, welches mit einem Tuche abgewischt wird; enthielt nun die Probe Fluor, so erscheint die Zeichnung auf dem Glase sichtbar. War der Gehalt davon sehr gering, so erscheint die Aetzung nicht unmittelbar; wenn man aber dann auf das Glas haucht, so wird sie sichtbar*). Hat man aber mit einem harten Körper, z. B. mit einer stählernen Spitze, in das Wachs gezeichnet, so kann die Zeichnung beim Anhauchen sichtbar werden, ohne dass Flusssäure mitgewirkt hat. — Enthält die Probe Kieselsäure, so entsteht öfter keine Reaction. Man legt jene dann in eine an beiden Enden offene Glasröhre von 8 bis 10 Zoll Länge, entweder nahe an die eine Oeffnung, oder auf ein kleines, in die Röhre geschobenes Stück Platinblech, senkt dieses Ende der Röhre nach unten und erhitzt die Probe durch die Löthrohrflamme zum Glühen, wobei der Flamme eine solche Richtung gegeben wird, dass die Produkte vom Glühen durch die Röhre getrieben werden. Die Hitze treibt dann Fluorkiesel aus, welcher sich mit dem von der Flamme gebildeten Wasser in der Röhre condensirt und Kieselsäure absetzt, welche, wenn dann die Feuchtigkeit

*) Die Erklärung hiervon ist, dass die Oberfläche des Glases ungleiche Mengen Wasser condensirt, da, wo sie polirt und wo sie weniger glatt ist, wahrscheinlich durch ungleiche Wärme-Radiation, wodurch sich die matten Stellen nicht so schnell durch das Anhauchen erwärmen. Man braucht z. B. nur auf eine Fensterscheibe mit Agalmatolith, einem weichen Minerale, zu schreiben und sie wohl abzutrocknen, so ist das Geschriebene nicht sichtbar; so wie man aber darauf haucht, so wird es sichtbar.

durch Erwärmung der Röhre verdunstet, als Flecke von Kieselsäure von der Grösse der Tropfen zurückbleibt.

Fluorbor. (Fluorborsäure.) Unter diesem Namen versteht man eine Verbindung von Fluor und Bor, welche ausgezeichnete Eigenschaften einer Säure hat, und welche 1810 von Gay-Lussac und Thénard entdeckt worden ist. Sie erhielten dieselbe, als sie ein Gemenge von 2 Th. feingeriebenem Flussspath und 1 Th. verglaster Borsäure in einem an dem einen Ende verschlossenen Flintenrohre erhitzten. Die Borsäure wirkt erst bei vollem Weissglühen auf den Flussspath, wobei sich borsaurer Kalk bildet und ein Gas entwickelt wird, welches Fluorbor ist, und welches man über Quecksilber auffängt. Die Erklärung dieser Zersetzung ist, dass sich das Metall Calcium im Flussspath auf Kosten eines Theiles Borsäure zu Kalkerde oxydirt, welche sich dann mit einem anderen Theile Borsäure zu borsaurem Kalke verbindet. Der reducirte Bor verbindet sich mit dem freiwerdenden Fluor und entweicht als Gas.

Nach John Davy's Versuchen kann diese Verbindung aus dem genannten Gemenge oder aus einem Gemenge von 1 Th. Flussspath und 1 Th. wasserfreiem Borax (borsaurem Natron) erhalten werden, wenn man diese Gemenge in Glasgefässen, im ersteren Falle mit 8 und im letzteren mit 12 Th. concentrirter Schwefelsäure übergiesst und gelinde erhitzt. Auf diese Weise erhält man jedoch nach meiner Erfahrung ein durch Fluorkiesel sehr verunreinigtes Gas, sowohl durch die Kieselsäure im Flussspathe, als die im Glase der Retorte.

Das Fluorborgas ist farblos und klar, bildet aber, wenn es in die Luft kommt, einen äusserst dicken Rauch. Sein spec. Gewicht ist 2,3709 nach J. Davy, und 2,3124 nach Dumas. Es röthet Lackmuspapier, greift das Glas nicht an, und verkohlt und zerstört organische Materien fast in höherem Grade als Schwefelsäure. Es wird weder durch Glühhitze noch durch den elektrischen Funken zersetzt. Von den gewöhnlichen Metallen wird es selbst nicht bei voller Weissglühhitze zersetzt. Dagegen wird es von den Radikalen der Alkalien und alkalischen Erden bei erhöhter Temperatur zerlegt. Bringt man Kalium hinein, so fängt es nach einer Weile an, sich mit einer weissen Haut zu überziehen; wird es erhitzt, so wird es dunkler an Farbe und endlich schwarz,

und wenn die schwarze Kruste berstet, so entzündet es sich und brennt mit einem rothen Feuer, wobei Bor reducirt und Fluorborkalium gebildet wird.

Das Fluorborgas wird von Wasser mit der grössten Heftigkeit und mit Erhitzung des Wassers eingesogen. Nach John Davy nimmt es sein 700faches Volumen Fluorborgas auf, wobei sich das Volumen des Wassers bedeutend vergrössert und sein spec. Gewicht 1,77 wird. Die gesättigte Säure raucht an der Luft, und ist im höchsten Grade fressend und kaustisch. Wird sie erhitzt, so entweicht erst $\frac{1}{5}$ vom Gase, und dann destillirt die Säure unverändert über. Sie erfordert zum Kochen eine hohe Temperatur, und gleicht nun, hinsichtlich ihrer äusseren Eigenschaften, der concentrirten Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt ihr 50faches Volumen Fluorborgas, sie wird dadurch dick und schwerfliessend. Mit Wasser vermischt, entsteht ein weisser Niederschlag, welcher Borsäure ist.

Thénard giebt bei der Bereitung der flüssigen Säure die Vorschrift, das Gas durch eine gebogene Glasröhre in Quecksilber zu leiten, über welches man das zu sättigende Wasser giesst. Der Zweck hiervon ist, die unmittelbare Berührung des Wassers mit dem Gase in der Röhre zu verhindern, wobei leicht eine so schnelle Absorption entsteht, dass sie von der Gasentwickelung nicht ersetzt werden kann, und also die Flüssigkeit in den Apparat, woraus sich das Gas entwickelt, eingesogen wird. Die leichteste Art, diese flüssige Säure zu erhalten, ist jedoch ohne Zweifel die, dass man unmittelbar liquide und verdünnte Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure verbindet, und dann so weit abdampft, bis die Säure so concentrirt wird, dass sie unverändert überdestillirt. Wie viel Wasser sie in diesem Zustande enthält, ist nicht ausgemittelt.

Das Fluorborgas besteht aus 83,76 Th. Fluor und 16,24 Th. Bor. Nach den Versuchen von Dumas scheint dieses Gas sein $1\frac{1}{2}$faches Volumen Fluorgas zu enthalten. Wir nehmen an, dass es zusammengesetzt sei aus 1 Atom Bor und 3 Doppelatomen Fluor, BoF^3. Sein Atomgewicht ist 827,607.

Bor-Fluorwasserstoffsäure. Wird Fluorborgas in Wasser aufgefangen, bis dieses scharf sauer zu werden an-

fängt, aber bei Weitem noch nicht gesättigt ist, so bemerkt man, dass sich ein weisses Pulver abzusetzen anfängt, und wenn man die Flüssigkeit abkühlt, so schiesst daraus eine nicht unbedeutende Menge Borsäure an. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass das Fluorborgas die Neigung hat, in Berührung mit einem oxydirten Körper einen Theil seines Bors auszutauschen, welcher sich auf Kosten dieses oxydirten Körpers zu Säure oxydirt, während sich das Radikal jenes Körpers, an der Stelle des Bors, mit Fluor verbindet, und eine Verbindung von Fluor mit zwei brennbaren Körpern gebildet wird. Wenn Wasser der oxydirte Körper ist, welcher mit dem Fluorborgas in Berührung kommt, so oxydirt sich ein Theil Bor auf Kosten des Wassers zu Borsäure, welche dann frei wird und krystallisirt, und der Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit Fluor zu Fluorwasserstoffsäure, welche in Verbindung mit dem nicht zersetzten Fluorbor bleibt. Hieraus entsteht nun eine sehr scharfe Säure, welche ihre sauren Eigenschaften eigentlich von der Fluorwasserstoffsäure hat, und welche wir Bor-Fluorwasserstoffsäure nennen können. Bei diesen Zersetzungen wird gerade $\frac{1}{4}$ von dem Bor abgeschieden, welches das Fluorborgas enthält, welcher oxydirte Körper es auch sein mag, auf dessen Kosten die Zersetzung geschieht. Wenn Bor-Fluorwasserstoffsäure mit einer Salzbasis, selbst mit einer der schwächsten, in Berührung kommt, so oxydirt sich der Wasserstoff auf Kosten derselben und ihr Radikal verbindet sich mit Fluor; z. B. wenn die Säure Kali (das Oxyd von Kalium) trifft, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe zu Wasser und das Kalium mit Fluor, und hieraus entsteht eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorkalium, ähnlich einem Doppelsalze, in welchem, wenn die Flusssäure eine Sauerstoffsäure wäre, flusssaure Borsäure und flusssaures Kali auf eine solche Weise mit einander verbunden wären, dass die Borsäure die Rolle einer Basis spielte. So wenig man bei einer Säure diese Eigenschaft erwarten sollte, so ist sie doch bei der Borsäure, wenn die Rede von der Bildung von Fluorbor-Metallen ist, so stark, dass die Borsäure, zu einem Fluormetall gemischt, einen Theil des Metalls oxydirt abscheidet. Z. B. Fluorkalium wird durch Zusatz von Borsäure stärker alkalisch als zuvor, und Fluor-

ammonium, welches schwach sauer reagirt, entwickelt, bei dem Zusatze von Borsäure, den Geruch von Ammoniak und reagirt alkalisch; denn Bor ersetzt in diesen Fällen einen Theil Kalium oder Ammonium.

Die Bor-Fluorwasserstoffsäure wird von Borsäure zersetzt, wenn sie mit einander abgedampft werden, da erstere, bei einem gewissen Grade von Concentration, ihren Wasserstoff wieder fahren lässt, Bor aufnimmt und sich in flüssigen Fluorbor, oder in sogenannte Fluorborsäure verwandelt. Indessen werden die meisten Verbindungen des Fluorbors mit Fluormetallen durch im Ueberschuss zugesetzte Sauerstoffbasen zersetzt, und es entstehen daraus Gemenge von borsaurem Salz mit einem Fluormetall.

Die Bor-Fluorwasserstoffsäure besteht aus 1 Doppelatom Fluorwasserstoffsäure und 1 Atom Fluorbor, $\ddot{H}\ddot{F}+Bo\ddot{F}^3$. Ihr Atom wiegt 1073,888.

Fluorkiesel. (Flusssaure Kieselerde.) Schon Scheele's Versuche zeigten, dass sich die Flusssäure mit der Kieselsäure zu einem Gas verbinden könne, von welchem jedoch sowohl Scheele als Bergmann anfangs glaubten, dass es in Berührung mit Wasser Kieselerde hervorbringe, bis sich der Ursprung der letzteren durch die Bereitung der Fluorwasserstoffsäure in Metallgefässen offenbarte. Priestley zeigte zuerst, dass die kieselhaltige Flusssäure eine eigenthümliche Gasart bilde; aber der richtige Unterschied zwischen dieser und der Fluorwasserstoffsäure wurde dennoch nicht eher, als durch Gay-Lussac's und Thénard's zuvor angeführte Arbeit über die Fluorwasserstoffsäure ausgemittelt.

Man erhält Fluorkieselgas auf folgende Weise: Gleiche Theile feingeriebener Flussspath und grobzerstossenes Glas, oder Quarzsand, werden wohl miteinander vermischt, und in einem passenden Gasentwickelungsapparate mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit wohl umgerührt. Die Gasentwickelung beginnt sogleich, und die Masse bläht sich auf, wesshalb auch das Gefäss geräumig sein muss. Wenn der Sand oder das Glaspulver zu fein zertheilt ist, so geht die Gasentwickelung gleich anfangs mit so heftigem Aufblähen der Masse vor sich, dass diese leicht in die Gasleitungsröhre getrieben wird und sie verstopft. Nach einer Weile muss die Operation durch gelinde Wärme unterstützt

werden. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Der Gasentwickelungsapparat muss sehr dicht sein, denn wenn das Gas einmal anfängt, durch irgend eine Oeffnung zu dringen, so setzt sich daselbst Kieselsäure ab, auf welche es sehr schwer hält ein Lutum zu befestigen. Die Glasglocken, worin das Gas aufgesammelt wird, müssen inwendig bei starker Wärme getrocknet sein, denn sie werden bei der geringsten, selbst nicht sichtbaren Feuchtigkeit unklar, durch Absatz von Kieselsäure, welche nicht abgewaschen werden kann.

Das erhaltene Gas ist farblos. Es hat einen eigenen. stechenden, sauren Geruch und raucht an der Luft, wiewohl bei Weitem nicht so stark wie das Fluorborgas. Sein spec. Gewicht ist 3,574 nach J. Davy, und 3,600 nach Dumas. Durch höhere Temperatur wird es nicht verändert, und zu einem Liquidum hat es nicht condensirt werden können. Kalium, darin erhitzt, entzündet sich bei einer gewissen Temperatur und brennt. Das Produkt der Verbrennung ist eine dunkel chokolatenbraune Masse, welche, wenn das Kalium in einigem Ueberschuss vorhanden war, aus Fluorkalium und Kalium haltendem Kiesel, oder, wenn das Gas im Ueberschuss war, aus Fluorkieselkalium und Kalium haltendem Kiesel besteht. Wird dieses Gas bei Weissglühhitze über metallisches Eisen geleitet, so bildet sich auf der Oberfläche des Eisens eine äusserst dünne Bedeckung von Fluoreisen und Kiesel, und dann geht das Gas unverändert durch. Das Fluorkieselgas treibt nicht bei gewöhnlicher Temperatur der Luft die Kohlensäure aus trockenen kohlensauren Alkalien aus, und wird weder von diesen noch von borsauren Salzen absorbirt, so lange man auch diese Salze in dem Gase lässt; es wird aber bei gewöhnlicher Temperatur der Luft von einigen Fluormetallen, z. B. von Fluorkalium, so wie von den Hydraten der meisten oxydirten Körper eingesogen. Es wird von Wasser aufgenommen und zersetzt, wie ich weiter unten anführen werde, und wird auch von wasserfreiem Alkohol aufgenommen, welcher davon mehr als die Hälfte seines Gewichts condensirt. Er kann viel davon aufnehmen, ohne dass das Gas zersetzt wird, d. h. ohne dass sich Kieselsäure absetzt; wenn aber die Auflösung anfängt, concentrirt zu werden, so gesteht sie zu einer Gelée und nimmt den

Geruch von Aether an. Auch von Steinöl wird das Gas in geringer Menge und ohne Zersetzung eingesogen. — Von Ammoniakgas condensirt Fluorkieselgas sein doppeltes Volumen, und bildet damit ein flüchtiges Salz, welches später, unter den Ammoniaksalzen, beschrieben werden soll. Von oxydirten Körpern wird das Gas auf die Art zersetzt, dass sich Kieselsäure abscheidet und Fluormetalle gebildet werden. Unter gewissen Umständen entstehen Fluorkieselmetalle.

Das Fluorkieselgas besteht aus 71,68 Th. Fluor und 29,32 Th. Kiesel. Nach der Berechnung von Dumas enthält es sein doppeltes Volumen Fluorgas. Wir nehmen an, dass es aus 1 Atom Kiesel und 3 Doppelatomen Fluor bestehe, SiF^3. Sein Atom wiegt 978,715.

Kiesel-Fluorwasserstoffsäure. (Kieselhaltige Flusssäure.) Wenn Fluorkieselgas von Wasser aufgenommen wird, so erleidet es eine dem Fluorborgase vollkommen analoge, aber viel bemerkbarere Zersetzung, weil die Kieselsäure in Wasser wenig löslich, die Borsäure dagegen sehr löslich darin ist. Die Kieselsäure setzt sich in dem Wasser in einem gallertartigen Zustande ab und das Wasser wird sauer. Es wird hierbei das Wasser zersetzt, Kiesel verbindet sich mit seinem Sauerstoff zu Kieselsäure, während der Wasserstoff mit Fluor eine Verbindung von Fluorkiesel mit Fluorwasserstoffsäure bildet, welche in concentrirtem Zustande scharf sauer ist.

Um diese Verbindung zu erhalten, leitet man das Fluorkieselgas in Wasser; man darf aber dabei die Gasleitungsröhre nicht unter Wasser münden lassen, weil sie sonst in wenigen Augenblicken unfehlbar von der sich abscheidenden Kieselsäure verstopft wird. Entweder stellt man die Oeffnung der Röhre nahe über die Oberfläche des Wassers, worin das Gas aufgefangen werden soll, während man das Wasser in einer beständigen Bewegung erhält, oder man giesst einige Linien hoch Quecksilber auf den Boden des Gefässes, welches das Wasser enthalten soll, und senkt die Oeffnung der Glasröhre in dieses Quecksilber, worauf man das Wasser darüber giesst. Das Gas strömt dann aus der Röhre durch das Quecksilber in das Wasser, von dem es zersetzt wird. Das Quecksilber verhindert nun die Berührung des Wassers mit der Röhre, welche sich dann offen erhält. Während

der

der Operation geschieht es sehr leicht, dass sich das Gas in dem Wasser Röhren von Kieselsäure bildet, durch welche es endlich unzersetzt durch die Flüssigkeit aufsteigt, wenn sie nicht von Zeit zu Zeit zerbrochen werden. Die Flüssigkeit wird zuletzt in eine dicke Gallerte verwandelt. Um die flüssige Säure von der abgesetzten Kieselsäure zu trennen, bringt man die Masse auf ein Filtrum von reinem und starkem Leinen; die Säure fliesst dann ab und die Masse wird ausgepresst, aber nicht ausgewaschen, weil die Kieselsäure nun in diesem Zustande in Wasser so auflöslich ist, dass dadurch die abgeseihte saure Flüssigkeit einen Ueberschuss an Kieselsäure erhalten würde, welche nicht in Verbindung mit Fluor, sondern bloss in Wasser gelöst wäre.

Wenn Wasser vollkommen mit Fluorkieselgas gesättigt wird, so nimmt es nahe sein $1\frac{1}{2}$faches Gewicht davon auf, und gesteht zu einem halbdurchsichtigen und gallertartigen Klumpen, welcher an der Luft raucht. Die Proportionen in der gesättigten Flüssigkeit sind so, dass das Wasser 2mal so viel Wasserstoff enthält, als erforderlich wäre, um mit allem Fluor Fluorwasserstoffsäure zu bilden, oder 3mal so viel Sauerstoff, als erforderlich wäre, um den Kiesel in Kieselsäure zu verwandeln. Lässt man die so gesättigte Flüssigkeit mit der eingemengten Kieselsäure an einer mässig warmen Stelle stehen, so verdunstet sie allmählig vollkommen, und die Kieselsäure verbindet sich wieder in dem Augenblicke der Verdunstung mit der Fluorwasserstoffsäure, deren Wasserstoff dabei wieder Wasser bildet. In Destillationsgefässen bedarf dieser saure Körper einer weit höheren Temperatur, als Wasser, um verflüchtigt zu werden. Die Kieselsäure, welche bei der Bildung der flüssigen Kiesel-Fluorwasserstoffsäure abgeschieden wird, beträgt $\frac{1}{3}$ von der in dem Fluorkiesel enthaltenen, so dass sich der Fluorwasserstoff mit einer Menge Fluorkiesel verbunden hat, welcher 2mal so viel Fluor enthält.

Die flüssige Säure hat einen rein sauren, durch nichts Besonderes ausgezeichneten Geschmack, und gleicht in dieser Hinsicht der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure u. a. Ihr ausgezeichnetster Charakter ist, mit neutralen Salzen, welche Kali, Natron und Lithion zur Basis haben, Niederschläge gewöhnlich von so gelatinösem Ansehen hervorzubringen, dass man sie anfangs in der Flüssigkeit gar nicht bemerkt, und mit

Barytsalzen einen weissen, krystallinischen Niederschlag zu geben, welcher sich nach einigen Augenblicken zeigt. Fast alle Salzbasen zersetzen diese Säure, wenn sie im Ueberschusse zugesetzt werden, indem sie Kieselsäure abscheiden und Fluormetalle bilden. Werden sie dagegen nur in der zur Sättigung der Fluorwasserstoffsäure erforderlichen Menge zugesetzt, so erhält man mit allen Salzbasen Doppelsalzen ähnliche Verbindungen, aus einem Fluormetalle bestehend, das chemisch mit einer Menge Fluorkiesel verbunden ist, welcher 2mal so viel Fluor wie das Fluormetall enthält; die meisten dieser Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Sie haben die ausgezeichnetste Analogie mit denjenigen, welche von Bor-Fluorwasserstoffsäure gebildet werden.

Verdünnte Kiesel-Fluorwasserstoffsäure kann bis zu einem gewissen Grade durch Abdunstung concentrirt werden, aber hierauf geht Fluorkieselgas weg und die Flüssigkeit wird immer reicher an Fluorwasserstoffsäure. Man kann diese Säure nicht ohne Wasser erhalten, d. h. es ist keine Verbindung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure mit Fluorkiesel bekannt, und bei einem höheren Grade von Concentration trennen sich beide. Dieser Umstand erklärt die paradoxe Erscheinung, dass, obgleich die flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure nicht im Mindesten Glas angreift, dieselbe doch nicht auf Glas verdampft werden kann, weil dann dieses tief angegriffen wird; denn nachdem der Fluorkiesel in Gasform entwichen ist, so bleibt die Fluorwasserstoffsäure zurück, welche das Glas angreift. Wenn man desshalb prüfen will, ob eine saure Flüssigkeit Kiesel-Fluorwasserstoffsäure aufgelöst enthält, so braucht man bloss einen Tropfen davon auf einem Glase zu verdampfen, und hierauf die Stelle mit Wasser abzuspülen, welches dann einen nicht wegzuwaschenden Fleck hinterlässt. Dasselbe findet statt, wenn eine Flüssigkeit ein Fluorkiesel-Metall enthält, und dieselbe vor der Verdampfung mit Schwefelsäure oder selbst auch mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vermischt wird. Auch dieser Umstand, dass sich die Fluorwasserstoffsäure, in Ermangelung von Wasser, vom Fluorkiesel trennt, ist die Ursache, dass, wenn man Fluorkiesel-Metalle mit Schwefelsäure destillirt, man erst Fluorkiesel in Gasform und dann flüssige Fluorwasserstoffsäure erhält. Die beste Art, diese Säure so concentrirt als möglich zu erhalten, ist desshalb,

in etwas verdünnter Fluorwasserstoffsäure Pulver von Bergkrystall (krystallisirter Kieselsäure) aufzulösen, und, wenn nichts mehr aufgelöst wird, das Klare abzugiessen. Ist die Flüssigkeit zu wenig verdünnt, so entweicht ein Theil Fluorkiesel als Gas.

Mehrere Chemiker waren der Meinung, dass die Kieselsäure, welche bei der Aufnahme des Fluorkiesels in Wasser abgeschieden wird, chemisch gebundenes Fluor enthalte; aber diess ist nicht der Fall, denn es kann alle Fluorwasserstoffsäure mit Wasser ausgezogen werden, wiewohl diess langsam geht, und sie wird demnach nur mechanisch dadurch zurückgehalten, dass der gelatinöse Zustand der Kieselsäure verhindert, dass das Waschwasser alle die umschlossene flüssige Kiesel-Fluorwasserstoffsäure schnell wegspülen kann.

Wir nehmen an, dass diese Säure zusammengesetzt sei aus 3 Doppelatomen Fluorwasserstoffsäure und 2 At. Fluorkiesel, $3\,\dot{H}\,\ddot{F} + 2\,Si\,\ddot{F}^3$. Ihr Atom wiegt 2696,373.

Fluorkiesel und Borsäure. Wenn man zu Kiesel-Fluorwasserstoffsäure Borsäure setzt, so wird Kieselsäure ausgefällt, aber selbst ein Ueberschuss von Borsäure fällt nicht den ganzen Gehalt aus. Wird krystallisirte Borsäure in Fluorkieselgas gebracht, so wird das Gas langsam absorbirt. Von verglaster und feingeriebener Borsäure wird nichts aufgenommen. 100 Th. krystallisirte Borsäure nehmen 129 Th. Fluorkieselgas auf, was 1 Atom krystallisirter Borsäure und 2 Atomen Fluorkiesel entspricht, $\dddot{B}o\,\dot{H}^6 + 2\,Si\,\ddot{F}^3$. Die gesättigte Verbindung ist ein weisses Pulver, welches beim Uebergiessen mit Wasser dieses abstösst. Nach einiger Zeit wird es indessen vom Wasser aufgenommen, wobei sich dieses gelinde erwärmt und $\frac{3}{4}$ von der Kieselsäure der Verbindung in gelatinösem Zustand unaufgelöst zurücklässt. Im Wasser löst sich dabei eine Verbindung von Fluorbor mit Fluorkiesel in einem solchen Verhältniss auf, dass ersteres 3mal mehr Fluor enthält, als letzteres, und welche entstehen würde, wenn Kieselsäure zu Bor-Fluorwasserstoffsäure gesetzt und der Wasserstoff gegen Kiesel ausgetauscht würde, das heisst, sie besteht aus 1 Atom Fluorkiesel und 3 At. Fluorbor, $Si\,\ddot{F}^3 + 3\,Bo\,\ddot{F}^3$. Setzt man zu dieser Auflösung eine Salzbasis, so wird Kieselsäure ausgefällt, und das Radikal der Basis tritt an die Stelle des Kiesels.

Fluorwasserstoffsäure mit anderen Säuren. Die Fluorwasserstoffsäure hat eine grosse Neigung, sich mit anderen, schwächeren Säuren zu verbinden, und ich werde später eine Menge merkwürdiger Verbindungen beschreiben, welche dieselbe mit Metallsäuren bildet. Diese werden dadurch in entsprechende Fluoride zersetzt, die sich mit den neutralen Fluorüren verbinden, und so eine grosse Reihe von Doppelsalzen hervorbringen. In dieser Hinsicht steht das Fluor auf der Grenze zwischen Salzbildern und Basenbildern; denn seine Verbindungen mit den elektronegativen Körpern sind offenbar sauer, und die mit den elektropositiven, wenigstens die mit den alkalischen Metallen, wiewohl sie nicht so deutlich basisch sind, stehen doch auf der unvollkommensten Stufe der Neutralität, ungefähr so wie die phosphorsauren Salze mit alkalischer Basis. Es giebt Verbindungen von Fluorschwefel, Phosphorsuperfluorür und Arseniksuperfluorür mit Fluornatrium und andere; indessen drücken sich auch die Charaktere eines Salzbilders in diesen Verbindungen aus; denn je elektronegativer die mit dem Fluor verbundenen Körper sind, um so schwächer ist auch ihre Verbindung damit, und um so weniger haben die Fluoride Neigung, sich mit den Fluorüren zu verbinden, was das Gegentheil vom Verhalten der Salzbilder ist.

5. Schwefelwasserstoffsäure. (Hydrothionsäure.)

Diese gewöhnlich unter dem Namen Schwefelwasserstoffgas bekannte Säure (Th. I. S. 212.) wird erhalten, wenn ein Schwefelmetall, welches das Wasser zersetzen kann, in einer wasserhaltigen Säure aufgelöst wird. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Wassers und wird von der Säure aufgelöst, während sich Schwefel und Wasserstoff im Entstehungszustande mit einander verbinden. Diese Säure ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ein Gas, und kann meist ohne Hülfe von Wärme entwickelt werden.

Will man eine sehr rasche Gasentwickelung bewirken, so nimmt man fein geriebenes Schwefeleisen *) und eine

*) Es ist nothwendig, dass dieses Schwefeleisen kein Eisen oder keinen Schwefel in grossem Ueberschuss enthalte. Im ersteren Falle wird das Gas mit Wasserstoffgas vermischt, und im letzteren wird das Schwefeleisen nicht zersetzt. Die Verbindung, welche man erhält, wenn bis zur Schweisshitze erhitztes Eisen in einen Tiegel gesteckt

etwas concentrirte Säure, z. B. Schwefelsäure, mit 4mal so viel Wasser verdünnt; bedarf man aber nur einer langsamen Entwickelung, wie es gewöhnlich der Fall ist, so wendet man eine sehr verdünnte Säure und grobes Pulver von Schwefeleisen an. Man kann auch trockenes Schwefelkalium oder Schwefelcalcium anwenden; aber die Heftigkeit, womit diese von Säuren zersetzt werden, macht sie zu diesem Zwecke weniger tauglich. Man schreibt auch vor, zu diesem Behufe Schwefelantimon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen; aber dieses Verfahren ist kostbarer, und das Gas enthält dann immer einen Antheil in demselben verdampfter Chlorwasserstoffsäure. Man muss das Gas, auf welche Art es auch entwickelt wird, bevor man es auffängt, durch Wasser in einer besonderen Flasche leiten, um es dadurch von den Antheilchen der zur Entwickelung angewandten Flüssigkeit, welche durch Spritzen mechanisch mit dem Gase fortgerissen werden, zu befreien.

Wenn man dieses Gas in Gasform aufsammeln will, so geschieht diess am besten über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz. Von reinem Wasser wird es in bemerklicher Menge aufgenommen, und von Quecksilber wird es allmählig zersetzt. Zum Beweise, dass das Gas rein sei, muss es ohne Rückstand von kaustischem Kali absorbirt werden und darf nicht Kalkwasser trüben. Die fremden Materien, wodurch das Gas verunreinigt sein kann, sind: *a*) Wasserstoffgas, wenn das Eisen nicht mit Schwefel gesättigt war, und *b*) Kohlensäuregas, wenn man ein alkalisches Schwefelmetall anwendet.

Die Schwefelwasserstoffsäure gehört zu den coërcibeln Gasen. Wenn man in eine an beiden Enden zugeschmolzene gekrümmte Glasröhre Schwefeleisen mit etwas Chlorwasserstoffsäure so einschliesst, dass sie erst nach der Zuschmelzung des offenen Endes in Berührung gebracht werden können, so wird die gebildete Schwefelwasserstoffsäure liquid und kann von der Eisenauflösung abdestillirt werden, wenn das leere Ende der Röhre künstlich mit Schnee und Kochsalz abgekühlt wird. Sie ist, nach Faraday's Beschreibung, ein farbloses, klares und so ausserordentlich leicht beweg-

---

wird, in welchen man Schwefel gelegt hat, eignet sich zu dieser Operation am besten.

ches Liquidum, dass Aether im Vergleich damit schwerfliessend zu sein scheint. Sie bricht das Licht stärker, als Wasser, oder wenigstens stärker als schweflige Säure. Ihr spec. Gewicht ist ungefähr 0,9 und sie braucht bei + 10° Temperatur 17 Atmosphären Druck, um liquid zu bleiben. Wird die Röhre zerbrochen, so verwandelt sich die Säure im Augenblick in Gas.

Die Schwefelwasserstoffsäure hat einen eigenen starken und höchst unangenehmen Geruch, ähnlich dem von faulen Eiern. Ein einziger Cubikzoll davon, in die Luft eines grösseren Zimmers gelassen, ist hinreichend, um sogleich auf unangenehme Art in allen Theilen des Zimmers bemerkt zu werden, und der Geruch ist bei diesem Körper eines der empfindlichsten Reagentien. Lässt man das Gas aus der Entwickelungsröhre gegen die Zunge strömen, so schmeckt es sauer, zusammenziehend und zugleich unangenehm bitter, und erinnert an den Geruch. Es ist farblos. Sein spec. Gewicht ist, nach Thénard's und Gay-Lussac's Wägung, 1,1912. Es ist, wie das Schwefligsäuregas, etwas schwerer, als es nach der Berechnung von der Sättigungscapacität des Schwefels ausfallen sollte.

Es lässt sich an der Luft entzünden, und brennt mit einer blauen Flamme und mit starker Entwickelung von Schwefligsäuregas. Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt, kann es durch den elektrischen Funken entzündet werden, und explodirt dann mit Heftigkeit. Es braucht $1\frac{1}{2}$mal sein Volumen Sauerstoffgas, um vollkommen zu verbrennen, und giebt ein gleiches Volumen schwefligsaures Gas und etwas Wasser. Setzt man weniger Sauerstoff zu, so bleibt ein Antheil Schwefel unverbrannt. Ein Gemenge von trockenem Sauerstoffgas und trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; kommt es aber mit etwas Wasser in Berührung, so setzt sich bald Schwefel ab. Die Ursache hiervon wird sein, dass das vom Wasser absorbirte, und folglich liquide Schwefelwasserstoffgas leichter, als das gasförmige, zersetzt wird. Werden Chlor, Brom und Jod in Gasgestalt mit Schwefelwasserstoffgas gemengt, so scheiden sie Schwefel ab, und bilden gasförmige Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure. Im Ueberschusse zugesetzt, verbinden sie sich auch mit dem

Schwefel. Schwefligsäuregas und Schwefelwasserstoffgas wirken im trockenem Zustande nicht, oder nur wenig auf einander. Berühren sie sich aber bei Gegenwart von Wasser, so condensiren sie sich einander. Nach Thénard condensirt 1 Th. Schwefligsäuregas 2 Th. Schwefelwasserstoffgas, und bildet ein Gemenge von Schwefel und Wasser. Nach Thomson condensirt 1 Volumen schweflige Säure $1\frac{1}{2}$ Volumen Schwefelwasserstoffgas, und es entsteht daraus ein gelbes Magma von schwach saurem und hintennach beissendem Geschmack, welches beim Erhitzen zuerst schmilzt, und dann zersetzt wird. Thomson betrachtet es als etwas Anderes als ein blosses Gemenge von Schwefel und Wasser, und schliesst es aus dem sauren Geschmacke, der Schwerschmelzbarkeit, welche grösser, als die des Schwefels, sein soll, und aus dem Umstande, dass es, mit Wasser oder Alkohol vermischt, diese milchicht macht, und er hält es für eine eigene Säure, welche sich jedoch nicht ohne Zersetzung mit Salzbasen verbinden könne, und welche mit Kali nur Hepar (Schwefelkalium mit schwefelsaurem Kali) bilde. Diese Materie bedarf einer neuen Untersuchung.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Schwefelwasserstoffgas schwierig eingesogen; die Säure trübt sich von Schwefel und nimmt den Geruch von schwefliger Säure an. Giesst man in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche etwas rauchende Salpetersäure, so wird das Gas im Augenblicke zersetzt, die Flasche füllt sich mit Dämpfen von salpetriger Säure, und es setzt sich Schwefel auf der inneren Seite der Flasche in Menge ab. Verschliesst man die Flasche mit dem Finger, so wie die Säure zugesetzt ist, so fängt das Gas Feuer, und der Finger wird von einer nur wenig gewaltsamen Explosion gelüftet. Die Ursache der Entzündung ist, dass, indem durch die Verschliessung der Flasche sich das Gas nicht ausdehnen kann, die Hitze sich so verstärkt, dass sich das Gas entzündet. Der Versuch ist ohne Gefahr in Flaschen von 3 bis 6 und 8 Cubikzoll Inhalt. Wird Schwefelwasserstoffgas mit einem gleichen Volumen Stickoxydgas vermischt, so zersetzen sich beide langsam einander, es setzt sich Schwefelammonium (Hydrothionammoniak) ab, und es bleibt Stickoxydulgas übrig.

Wenn Schwefelwasserstoffgas, ohne Beimengung eines

anderen Gases, durch eine glühende Röhre geleitet wird, so wird es einem geringen Theile nach zersetzt, es bildet sich Wasserstoffgas, und es setzt sich Schwefel an die kälteren Theile ab. Dieselbe Veränderung wird durch den elektrischen Funken bewirkt, wiewohl sie aber dann doch viel schwieriger vor sich geht. Zinn und Blei (wahrscheinlich auch die meisten anderen Metalle) verbinden sich, wenn sie in Schwefelwasserstoffgas bis zum Schmelzen erhitzt werden, mit dem Schwefel, und hinterlassen reines Wasserstoffgas von demselben Volumen, wie das des Schwefelwasserstoffgases. Wird eines der metallischen Radikale der Alkalien, z. B. Kalium, in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt, hinterlässt aber nur die Hälfte vom Volumen des Gases an Wasserstoffgas. Die Ursache hiervon ist, dass das Schwefelkalium, welches sich auf Kosten der einen Hälfte des Gases bildet, sich mit der andern Hälfte unverändert verbindet und ein Schwefelsalz, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, bildet. Wird Schwefelwasserstoffgas über ein Metalloxyd geleitet, so entsteht ein Schwefelmetall und Wasser bei den meisten bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und unter Erwärmung der Masse, aber bei einigen erst in der Glühhitze; wenn man z. B. Schwefelwasserstoffgas über glühende kaustische, d. h. von Wasser und Säuren freie, Kalkerde leitet, so erhält man Wasser, welches abdestillirt, und Schwefelcalcium bleibt zurück. Fast alle Metallsalze, sowohl in trockener als in aufgelöster Gestalt, werden davon zersetzt; Salze von denjenigen Metallen, welche das Wasser zu zersetzen vermögen, z. B. Eisen, Zink, Mangan, werden davon sehr unbedeutend zersetzt, und eine kleine Menge freier Säure verhindert alle Einwirkung; die übrigen dagegen werden ganz und gar in Schwefelmetalle verwandelt. Da diese letzteren gewöhnlich gefärbt sind, so leitet sich hiervon das Vermögen des Schwefelwasserstoffs ab, verschiedene trockene Metallsalze gewöhnlich schwarz oder braun zu färben, und Blei- und Silbersalze sind dafür so empfindlich, dass sie mit dem Geruch als Reactionsmittel wetteifern. Schreibt man z. B. mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd auf ein Papier und legt es unter den einen Deckel eines Buches, während man ein anderes Papier, welches in eine, Schwefelwasserstoff ausdunstende Flüssigkeit (z. B. in eine Lösung von Hepar)

getaucht ist, unter den anderen Deckel legt und das Buch zumacht, so findet man nach Verlauf von einigen Stunden die vorher unsichtbare Bleischrift schwarz oder braun und lesbar. Selbst regulinische Metalle, wie Silber, Kupfer, Messing, laufen davon an, so dass man bei Arbeiten mit diesem Gase in Laboratorien Instrumente aus diesen Metallen, so wie Leuchter, Knöpfe u. dergl., verwahren muss, wenn sie nicht auf der Oberfläche mit einem dünnen Häutchen von Schwefelmetall anlaufen sollen. Die Luft in einem Zimmer kann mit so viel von diesem Gase vermischt sein, dass sie einen höchst unangenehmen Geruch hat, ohne dass sie desshalb beim Einathmen schädlich ist. Aber in grösserer Menge bewirkt es Entzündung in der Luftröhre und den Lungen, die sich schwierig heilen lässt, und in noch grösserer Menge eingeathmet, bewirkt es sogleich den Tod. Thénard führt an, dass Vögel in einer Luft sogleich sterben, welche nicht mehr als $\frac{1}{1500}$ ihres Volumens Schwefelwasserstoffgas enthält, und dass ein Hund stirbt, wenn die Luft $\frac{1}{8}$ Procent davon enthält.

Das Schwefelwasserstoffgas wird schwierig von Wasser aufgenommen. Nach de Saussure's Versuchen, nimmt Wasser bei + 18° $2\frac{1}{2}$mal sein Volumen davon auf; nach denen von Thénard und Gay-Lussac, bei + 11° 3mal sein Volumen. Das mit dem Gase gesättigte Wasser ist ungefärbt, hat den Geruch des Gases und röthet Lackmuspapier. Nach einigen Stunden wird es milchicht und unklar, aus dem Grunde, weil der Sauerstoff der in dem Wasser enthaltenen Luft etwas vom Gase zersetzt und Schwefel fällt. Wird die Flüssigkeit in Berührung mit der Luft gelassen, so fängt sie von der Oberfläche an, sich zu trüben, und erleidet dann dieselbe Veränderung. In verschlossenen Gefässen erhält sie sich unverändert. Das Gas entweicht leicht aus dem Wasser, und durch Kochen wird es vollkommen daraus vertrieben. Diese Lösung in Wasser wird von allen den Körpern zersetzt, welche das Gas zersetzen, z. B. Chlor, Jod, schweflige Säure, Salpetersäure u. a., wobei die Flüssigkeit getrübt und Schwefel gefällt wird. Alkalien, alkalische Erden und Metalloxyde zerstören im Augenblicke den Geruch der Flüssigkeit, und erzeugen Wasser und ein Schwefelmetall.

In der Natur kommen verschiedene Quellwasser vor, welche Schwefelwasserstoff aufgelöst enthalten. Diese Was-

ser werden hepatische genannt und oft als Heilmittel angewandt. Sehr viele Quellen in Schweden enthalten dieses Gas, aber in so geringer Menge, dass es nur durch den Geruch entdeckt werden kann, wenn man ein Glas zur Hälfte mit dem Wasser füllt, dasselbe mit der Hand bedeckt, und es dann nach einigem Umschütteln unter die Nase hält. In diesen Wassern ist das Schwefelwasserstoffgas nicht selten ein Produkt der Fäulniss organischer Materien, welche in der Nähe der Quellen in der Erde versteckt liegen. In der Pharmacie bereitete man ehemals einen sogenannten *Liquor probatorius* zur Entdeckung eines Bleigehaltes im Weine; diess war eine Flüssigkeit, welche zugleich Schwefelwasserstoffgas und Chlorwasserstoffsäure enthielt.

Schwefelwasserstoffgas wird auch von Alkohol aufgelöst, welcher, nach de Saussure, sein 6faches Volumen davon aufnehmen kann. Diese Lösung erhält nach einigen Tagen einen eigenen Nebengeruch, welcher eine gegenseitige Zersetzung des Gases und des Alkohols anzuzeigen scheint.

Die Schwefelwasserstoffsäure besteht aus 94,176 Th. Schwefel und 5,824 Th. Wasserstoff. Diess entspricht 2 Atomen Wasserstoff und 1 At. Schwefel. Gleich dem Wassergase enthält das Schwefelwasserstoffgas sein gleiches Volumen Wasserstoffgas. Sein Atom wird durch $\ddot{H}S$ ausgedrückt und wiegt 513,644. In den Schwefelsalzen, welche diese Säure bildet, ist der Schwefelgehalt der letzteren gleich dem der Basis. Nach dem, was wir bei den Sauerstoffsäuren festgestellt haben, könnte man sagen, dass die Sättigungscapacität der Schwefelwasserstoffsäure gleich sei mit ihrem Schwefelgehalt.

Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs als Reagens ist in der Chemie von grosser Ausdehnung.

Wasserstoffsupersulfür. Schwefel und Wasserstoff können sich in noch einem anderen Verhältniss mit einander verbinden, und bilden dann einen tropfbarflüssigen Körper. Dieser wird erhalten, wenn man eine concentrirte Auflösung von Schwefelkalium, welches aus kohlensaurem Kali durch Schmelzen mit Ueberschuss an Schwefel bereitet worden ist, in mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen eintröpfelt. Die Radikale der Alkalien verbinden sich, in der sogenannten Hepar,

mit einer verhältnissmässig weit grösseren Menge Schwefel, als das Eisen im Schwefeleisen, daher, wenn diese Verbindungen durch Säuren zerlegt werden, sich mehr Schwefel ausscheidet, als erforderlich ist, um mit dem, bei der Oxydation des Metalls frei gewordenen, Wasserstoff Schwefelwasserstoffgas darzustellen.

Wenn man eine Säure tropfenweise in die hepatische Auflösung giesst, so schlägt sich Schwefel nieder, indem Schwefelwasserstoff in Gasform entweicht. Wenn man aber umgekehrt, nach der obigen Vorschrift, die hepatische Auflösung in die Säure giesst, so tritt der meiste Schwefel mit dem Wasserstoff in Verbindung, und es wird der tropfbarflüssige Schwefelwasserstoff erzeugt. Wenn diese Operation gelingen soll, so müssen die Flüssigkeiten weder zu concentrirt, noch zu verdünnt sein, und im lauwarmen Zustande unter stetem Umschütteln vermischt werden. Es bildet sich dabei ein gelblicher, ölähnlicher Körper, der zu Boden sinkt, und der, wenn nicht allzuviel Schwefelwasserstoff in Gasform entweicht, klar ist. Warum sich dieser Körper nur in einer sauren Flüssigkeit bildet, und in einer alkalischen augenblicklich zerstört wird, können wir nicht genügend erklären; dasselbe ist aber auch mit dem Wasserstoffsuperoxyd der Fall, indem die Säuren seine Existenz begünstigen, und die Alkalien die Trennung seiner Bestandtheile befördern. Mit diesem Körper hat das Wasserstoffsupersulfür auch noch andere Aehnlichkeiten, wie Thénard gefunden hat. Wie jenes bewirkt es auf der Haut einen weissen Fleck, begleitet von einer stechenden Empfindung, die auf der Zunge ganz unerträglich ist. Es wird von allen den Körpern zersetzt, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoffgas veranlassen; so z. B. wird Schwefelwasserstoffgas mit Aufbrausen daraus entwickelt durch Pulver von Kohle, Platin, Iridium, Gold, Mangansuperoxyd; und die Oxyde von Gold und Silber, auf welche es getropft wird, werden davon augenblicklich und unter Feuererscheinung zersetzt. Wasser, Alkohol und Aether streben dasselbe zu zersetzen; die beiden ersteren ziehen Schwefelwasserstoff aus, und vom letzteren wird es aufgelöst, aus welcher Auflösung aber bald Schwefel in Krystallen sich abzusetzen anfängt.

Für sich zersetzt sich das Wasserstoffsupersulfür nach

und nach in Schwefel und in Schwefelwasserstoffgas, auch in gut verstopften Flaschen, welche davon leicht zersprengt werden können. Sammelt man ihn auf Löschpapier, so verfliegt erst etwas Schwefelwasserstoffgas, dann aber bleibt eine gelbliche, den Fingern wie Terpenthin anklebende, halbdurchsichtige Masse zurück, die einen eigenen, dem des Schwefelwasserstoffgases unähnlichen, widerlichen Geruch hat, und welche erst nach einigen Tagen völlig erstarrt.

Wenn man das Wasserstoffsupersulfür in der sauren Flüssigkeit erhitzt, so kann diese ziemlich lange gekocht werden, ehe es ganz in Schwefelwasserstoffgas und Schwefel zerlegt wird. Die Dämpfe der kochenden Flüssigkeit, nachdem sie nicht mehr so stark nach Schwefelwasserstoff riechen, haben den eigenthümlichen Geruch der ölähnlichen Verbindung, greifen die Nase und die Augen, beinahe wie Cyangas, an, und setzen auf kalte Körper eine trübe, milchähnliche Flüssigkeit ab. Hieraus scheint hervorzugehen, als gebe es noch eine Verbindung zwischen Schwefel und Wasserstoff, mit einer grösseren Proportion Schwefel, als in dem ölartigen Supersulfür, welche sich auch auf trockenem Wege zu bilden scheint, indem nach Dumas Schwefel, den man gelinde in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, eine bedeutende Menge von dem durch Zersetzung jenes Gases entstandenen Schwefelwasserstoffgas absorbirt.

Die Zusammensetzung des Wasserstoffsupersulfürs ist noch nicht bekannt. Wenn der Wasserstoff darin mit einer der höchsten Schwefelungsstufe des Kaliums entsprechenden Menge Schwefel verbunden sein sollte, so wäre er darin mit 5mal so viel Schwefel, wie im Schwefelwasserstoffgase, vereinigt, d. h. diese Verbindung würde dann bestehen aus 1 Doppelatom Wasserstoff und 4 At. Schwefel HS^5. Da aber, bei der Bildung dieser Verbindung, immer etwas Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, so wäre es wohl möglich, dass sie mehr Schwefel enthielte.

Kohlen-Schwefelwasserstoffsäure. Mit diesem Namen bezeichne ich eine Verbindung von Schwefelwasserstoffsäure mit Schwefelkohlenstoff, analog z. B. derjenigen von Fluorwasserstoffsäure mit Fluorbor. Dieser saure Körper wurde in isolirter Gestalt zuerst von Zeise dargestellt, wiewohl seine Verbindungen mit Salzbasen schon vorher bekannt wa-

ren. Er wird nach Zeise's Vorschrift auf folgende Weise erhalten. Man sättigt wasserfreien Alkohol mit Ammoniakgas (dessen Bereitung späterhin beschrieben wird), und löst in einem wohl verkorkten Gefässe Schwefelkohlenstoff in der so erhaltenen Flüssigkeit auf. Nach einer Weile setzt sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Bildung 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde lang fortfährt. Dieses Pulver ist ein Salz, welches aus Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff besteht. Es wird zuerst mit Alkohol, und dann mit Aether ausgewaschen; denn von Wasser wird es zersetzt. Wird es hierauf mit zuvor etwas verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure übergossen, so scheidet sich eine ölartige, rothbraune, durchscheinende Flüssigkeit aus, ohne dass sich dabei eine in Betracht kommende Menge von Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Man muss hierauf das Gemenge sogleich mit vielem Wasser verdünnen, worin dann die ölartige Säure in reinerem Zustande zu Boden sinkt. Es ist nicht allein das Ammoniumsalz, vermittelst dessen diese Säure gebildet werden kann; man erhält sie überhaupt durch ähnliche Behandlung eines jeden Kohlenschwefelsalzes, dessen elektropositives Metall das Wasser oder die Chlorwasserstoffsäure zersetzen kann. Diese Säure ist übrigens von geringer Beständigkeit, sie fängt bald an, sich zu zersetzen, und zwar gleich stark in reinem und in saurem Wasser. Diese Säure röthet das Lackmuspapier und treibt auf nassem Wege die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen, z. B. aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Baryt, mit welchen sie in Wasser lösliche Kohlenschwefelsalze (*Sulfocarbonate*) bildet.

Diese Säure besteht aus Schwefelwasserstoff, verbunden mit einer Menge Schwefelkohlenstoff, die doppelt so viel Schwefel, als der Schwefelwasserstoff, enthält, d. h. aus 1 Atom von jedem. Dem Gewichte nach beträgt diess 30,9 Schwefelwasserstoff und 69,1 Schwefelkohlenstoff. Wird die Zusammensetzung nach dem Volumen der Elemente in Gasform berechnet, so besteht sie aus 1 Volumen Kohlenstoff, 2 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Schwefel, von welchem letzteren das eine mit dem Wasserstoff und die beiden anderen mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Kommt diese Säure mit einer Salzbasis in Berührung, so oxydirt sich der Wasserstoff durch deren Sauerstoff, das Metall verbindet sich mit

dem Schwefel, und das Schwefelmetall mit dem Schwefelkohlenstoff, gleich wie sich bei der Sättigung der Bor-Fluorwasserstoffsäure mit einer Basis das Fluormetall mit Fluorbor verbindet. Wenn man sich vorstellt, dass in den Salzen, welche durch die Verbindung eines Schwefelmetalles mit Schwefelkohlenstoff entstehen, der Schwefel gegen eine verhältnissmässige Menge Sauerstoff ausgetauscht werde, so würden daraus kohlensaure Salze in dem gewöhnlichen Sättigungsgrade der Kohlensäure entstehen.

Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radikal.

1. Cyanwasserstoffsäure.

Wenn man die Blätter des Pfirsichbaums und Kirschlorbeers (*Prunus Laurocerasus*), ferner die Kernhülsen der bitteren Mandeln und die Kerne verschiedener Steinfrüchte mit Wasser destillirt, so nimmt das destillirte Wasser den Geruch und Geschmack dieser Körper an, und wenn man es mit einer gesättigten Auflösung von Eisen in Kohlensäure vermischt, so entsteht nach einiger Zeit ein blauer Niederschlag. Dieser Niederschlag, den man Berlinerblau nennt, ist das charakteristische Kennzeichen der Cyanwasserstoffsäure, die von ihrer Eigenschaft, das Eisen mit einer schönen blauen Farbe zu fällen, den Namen Blausäure erhalten hat.

Sie war schon lange vorher als ein Produkt des Glühens thierischer Stoffe mit Alkali bekannt, ehe man sie in der Natur fertig vorfand. Ihre Eigenschaften waren zum Theil schon vom Anfange des vorigen Jahrhunderts an bekannt, ohne dass man die Säure selbst kannte, welche zuerst Scheele darstellte und aus dem Berlinerblau abscheiden lehrte.

Scheele gab für die Bereitung derselben folgende Vorschrift: 2 Theile Berlinerblau*) werden $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit 1 Theile rothem Quecksilberoxyd in 6 Theilen Wasser gekocht

*) Dieses muss sehr fein gepulvert und, wenn es beim Reiben zusammenbäckt, mit etwas Weingeist angefeuchtet werden, damit es recht fein gerieben werden könne.

und während des Kochens beständig umgerührt. Das Quecksilber verbindet sich mit dem färbenden Bestandtheil im Berlinerblau und wird im Wasser aufgelöst, indem Eisenoxyd unaufgelöst zurückgelassen wird. Die Auflösung, die einen metallischen Geschmack hat, wird abgeseiht, das Unaufgelöste aber mit 2 Theilen kochendem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt. Die erhaltene Lösung, welche nun Cyanquecksilber enthält, wird hierauf mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Eisenfeilspänen und $\frac{2}{3}$ Schwefelsäure gemengt, und das Gemenge so lange umgeschüttelt, bis das Quecksilber sich ausgeschieden hat. Man giesst die Flüssigkeit sodann ab und destillirt sie bei gelinder Wärme in einem gut lutirten Apparate so lange, bis ein Viertheil davon übergegangen ist. Die Eisenfeilspäne entbinden Wasserstoff, indem sie sich oxydiren, der Wasserstoff zerlegt dabei die Quecksilber-Verbindung, und das Quecksilber wird in metallischer Gestalt niedergeschlagen. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem neugebildeten Eisenoxydul, und die Cyanwasserstoffsäure, welche dadurch entsteht, geht beim Destilliren mit dem Wasser über.

Die Kenntnisse, welche wir durch Scheele's Versuche über die Natur der Cyanwasserstoffsäure erhielten, waren indessen höcht unvollständig, und wir haben von Gay-Lussac eine ausführlichere und sehr lehrreiche Arbeit darüber erhalten. Nach seiner Angabe erhält man die Säure auf folgende Weise: In den Hals einer tubulirten Retorte wird das eine Ende einer $\frac{3}{4}$ bis 1 Elle langen Glasröhre luftdicht befestigt, deren anderes Ende in einen kleinen Glaskolben eingepasst wird. Die Glasröhre füllt man erst zu einem Dritttheil ihrer Länge mit grob gestossenem Marmor, die zwei anderen Drittheile aber füllt man mit grob gepulvertem, geschmolzenen Chlorcalcium. In die Retorte wird feingeriebenes Cyanquecksilber eingelegt und mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen; dabei ist zu bemerken, dass man einen Ueberschuss von Cyanquecksilber anwende, um zu vermeiden, dass keine Chlorwasserstoffsäure mit übergehe. Zum Auffangen der mit der Cyanwasserstoffsäure etwa übergehenden Chlorwasserstoffsäure wird der Marmor in die Glasröhre eingelegt, von welchem die Chlorwasserstoffsäure aufgenommen wird, indem Kohlensäuregas ausgetrieben wird. Es geht aber dabei Cyanwasserstoffsäure verloren, die mit dem Kohlensäuregase verdunstet,

und für welche man entweder an der Röhre oder noch besser an der Vorlage einen Ausgang haben muss, den man verschliessen kann. Beim gelinden Erwärmen der Retorte destillirt die Cyanwasserstoffsäure über und condensirt sich zuerst zwischen den Marmorstücken in der Röhre, von wo aus man dieselbe dann durch gelinde Wärme zum Chlorcalcium, und von da in die Vorlage forttreibt, welche durch ein erkältendes Gemenge eiskalt erhalten werden muss.

Nach Vauquelin erhält man diese Säure noch leichter, wenn man eine Glasröhre mit trockenem Cyanquecksilber füllt und an dem einen Ende Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, wobei Cyanwasserstoffsäure und Schwefelquecksilber gebildet werden. Wenn man die Röhre dabei mit warmen Wasser umgiebt, so destillirt die Cyanwasserstoffsäure am anderen Ende ab und kann hier in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen werden. Wenn man die Arbeit abbricht, ehe noch die Zerlegung bis an das andere Ende der Röhre vorgerückt ist, so erhält man die Cyanwasserstoffsäure rein von Schwefelwasserstoffgas, und das Cyanquecksilber, welches dabei noch übrig bleibt, kann dann mit Wasser ausgezogen werden, und geht so nicht verloren.

Die vortheilhafteste Bereitungsmethode ist, nach Gautier, folgende: Man schmilzt Kaliumeisencyanür bei abgehaltenem Luftzutritt. Es wird zersetzt und die geschmolzene Masse besteht nun aus einem Gemenge von Cyankalium und Kohleneisen; man pulvert dasselbe und bringt es in einen Apparat, wie man ihn zur Wasserstoffgas-Entwickelung anwendet. Nachdem man dasselbe schwach befeuchtet hat, setzt man in kleinen Antheilen Chlorwasserstoffsäure hinzu. Indem man nun die Flasche in heisses Wasser stellt, entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure in Gasform. Das Gas leitet man durch ein mit Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr, und von da in eine kleine Flasche, deren Temperatur man durch ein kaltmachendes Gemisch sehr erniedrigt hat. In dieser Flasche condensirt sich dann die Säure als Flüssigkeit. Da das Kaliumeisencyanür ein sehr wohlfeiles Salz ist, und da das, auf diese Weise daraus gebildete Cyankalium augenblicklich von der Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, ohne dass dazu das Gemisch so stark erwärmt zu werden braucht, dass die Cyanwasserstoffsäure mit Chlorwasser-

wasserstoffsäure verunreinigt werden könnte, so scheint diese Methode in der That vor den andern den Vorzug zu verdienen.

Noch eine andere Darstellungsweise, von Pelouze angegeben, verdient wegen ihres wissenschaftlichen Interesses erwähnt zu werden, wiewohl man dadurch nur eine mit Wasser verdünnte Säure erhält. Ein Atom krystallisirtes ameisensaures Ammoniak, bestehend aus 1 At. Ameisensäure, 1 Doppelatom Ammoniak und 1 At. Wasser, enthält die Elemente in denselben absoluten und relativen Quantitäten, wie eine Verbindung von 1 At. Cyanwasserstoffsäure und 4 At. Wasser, und hat dieselbe Neigung zu metamerischen Veränderungen, wie wir sie bei den Körpern, welche Cyansäure hervorbringen, kennen gelernt haben. In der That, wird das ameisensaure Ammoniak in einer Retorte erhitzt, so findet man, dass es bei + 120° schmilzt, dass es bei + 140° eine geringe Menge Ammoniak verliert, und dass es bei einer Temperatur zwischen + 180° und 200° in eine Verbindung von 1 At. Cyanwasserstoffsäure mit 4 At. Wasser verwandelt wird und überdestillirt.

Die reine, wasserfreie Cyanwasserstoffsäure hat folgende Eigenschaften: Sie ist eine farblose, sehr flüchtige, tropfbare Flüssigkeit, von einem starken, dem der bittern Mandeln ähnlichen Geruche, schmeckt anfangs kühlend, dann brennend, und erregt hinterher im Schlunde einen starken Geschmack nach bittern Mandeln und ein unangenehmes Gefühl. Ihr specifisches Gewicht ist bei + 7° Temper. 0,7058, und bei + 18° = 0,6969. Sie kocht bei 26°,5, und wird bei — 15° fest, indem sie Krystallgestalt annimmt, die zuweilen den feinstrahligen Krystallisationen des salpetersauren Ammoniaks nicht unähnlich ist. Sie verdunstet an der Luft mit solcher Schnelligkeit, dass sie selbst bei + 20° eine Kälte hervorbringt, welche hinreichend ist, ihr feste Gestalt zu geben. Bei einer Temperatur von + 26°,5 ist sie gasförmig und hat ein specifisches Gewicht von 0,9476. Sie röthet das Lackmuspapier schwach. Sie ist sowohl in Gasgestalt, als innerlich genommen, eines der heftigsten Gifte, mit welchem man mit der grössten Vorsicht umgehen muss. Ihre Flüchtigkeit macht sie um so gefährlicher, wie unter anderen das warnende Beispiel jenes Chemikers zeigt, der nach zwei Stunden in Folge der

giftigen Wirkungen der Cyanwasserstoffsäure starb, weil er bei der Bereitung dieser Säure zufällig etwas davon auf den blossen Arm gebracht hatte, durch dessen Wärme dieselbe schnell verdunstet war. Auch die nach Scheele's Vorschrift bereitete wässrige Cyanwasserstoffsäure, und die, welche man durch Destilliren der Blätter des Kirschlorbeers mit Wasser erhält, ist ein sehr starkes Gift, und das Verschlucken einer geringen Menge davon zieht in ganz kurzer Zeit den Tod nach sich. Seitdem man eine Auflösung der Cyanwasserstoffsäure in Wasser in der Heilkunde anwendet, war es wichtig, eine Methode aufzufinden, wodurch diese Auflösung leicht und stets von gleichem Blausäuregehalt erhalten werde. Das Verfahren, welches man zuerst anwandte, bestand darin, dass man Cyanquecksilber bis zur Sättigung in kaltem Wasser auflöste, und diese Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzte, bis alles Quecksilber ausgefällt war. Das überschüssige Schwefelwasserstoffgas wurde durch etwas kohlensaures Bleioxyd weggenommen; man liess die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche sich klären, und goss dann das Klare ab. Die so erhaltene Säure soll übrigens stets Spuren von Schwefelcyanwasserstoffsäure und Blei enthalten. Eine in jeder Hinsicht bessere Methode ist die von Geiger angegebene: Man löst 4 Th. (Drachmen) Kaliumeisencyanür in 16 Th. Wasser auf, und vermischt die Lösung mit einem erkalteten Gemische von 3 Th. concentrirter Schwefelsäure mit eben zo viel Wasser. Das Ganze wird aus einem Kolben destillirt, welcher mit einem langen, gebogenen Ableitungsrohr versehen ist, welches von Aussen durch kaltes Wasser abgekühlt wird, und dessen anderes Ende in eine enghalsige Flasche reicht, in welcher 20 Th. Wasser enthalten sind. Man setzt die Destillation so lange fort, bis der Inhalt in der Retorte trocken erscheint. Sie muss aber vorsichtig und bei mässigem Feuer geschehen, namentlich zuletzt, weil sonst ein Theil Cyanwasserstoffsäure zersetzt werden könnte.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure wird sehr schnell zersetzt, selbst in vollkommen verschlossenen Gefässen, und sogar wenn sie vor dem Zutritt der Luft ganz bewahrt wird, wie z. B. im luftleeren Raume des Barometers. Gay-Lussac führt an, dass sie zuweilen schon in Zeit von einer

Stunde vor sich gegangen sei, dass er sie aber auch zuweilen 14 Tage lang ohne eine Spur von Zersetzung habe aufbewahren können. Die Ursache dieses ungleichen Verhaltens ist unbekannt. Sie fängt damit an, dass sie eine röthlichbraune Farbe annimmt, die nach und nach dunkler wird, und dann setzt sich in Kurzem eine schwarzbraune Masse ab, welche sowohl Wasser als Säuren stark färbt und nach Ammoniak riecht. War die Flasche nicht gut verschlossen, so bleibt zuletzt nichts als jene schwarzbraune Substanz zurück, deren schon im I. Th. pag. 305. unter der Rubrik Stickstoffkohle erwähnt wurde. Zu gleicher Zeit bildet sich hierbei Cyanammonium, welches sich verflüchtigt, und enthielt die Säure Wasser, so bildet sich auch ameisensaures Ammoniak, in Folge eines metamerischen Prozesses in umgekehrter Ordnung, wie der, dessen oben bei der Bereitung der Säure erwähnt wurde. Ein beständiges Gas entwickelt sich bei dieser Zersetzung nicht. — Die mit Wasser verdünnte Cyanwasserstoffsäure lässt sich lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren, wenn man sie vor dem Lichte schützt, was man leicht erreicht, wenn man sie in einer mit schwarzer Oelfarbe überzogenen Flasche aufbewahrt. Sobald man diesen Ueberzug wegnimmt, zersetzt sie sich in wenigen Tagen, selbst wenn man die Flasche jahrelang nicht geöffnet hatte; so dass also bloss dem Licht, und nicht auch der Luft diese Wirkung zuzuschreiben ist.

Wenn man Schwefel in Cyanwasserstoffsäuregas erhitzt, so absorbirt er dasselbe, und es entsteht, wenn er sich damit gesättigt hat, eine feste Verbindung von gelblicher Farbe mit Spuren eines krystallinischen Gefüges, die sich in Wasser auflöst und die Bleisalze nicht fällt, mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden sich aber zu eigenen, bis jetzt noch nicht untersuchten Salzen verbindet. Phosphor, in Cyanwasserstoffsäuregas erhitzt, wird unverändert sublimirt. Leitet man das Gas über glühendes Eisen, so wird es grösstentheils zerlegt; um das Eisen herum setzt sich Kohle ab, und dabei wird ein aus gleichen Maasstheilen Wasserstoffgas und Stickstoffgas bestehendes Gasgemenge mit etwas unzersetzter Cyanwasserstoffsäure entwickelt, welches sich auffangen lässt. Wenn man Kalium in Cyanwasserstoffsäuregas erhitzt, so absorbirt es das Gas und lässt eine Menge Was-

serstoffgas zurück, welche der Hälfte des Volumens der Säure gleich ist. Die Cyanwasserstoffsäure wird dabei zerlegt, und das Kalium verbindet sich mit dem Cyan, während der ganze Wasserstoff ausgeschieden wird.

Die Cyanwasserstoffsäure besteht nach Gay-Lussac's Analyse aus 3,65 Th. Wasserstoff und 96,35 Th. Cyan, oder, wenn man ihre Zusammensetzung nach dem Gewichte der Elemente bestimmt, aus 44,27 Th. Kohlenstoff, 52,08 Th. Stickstoff und 3,65 Th. Wasserstoff. Verwandelt man diese Gewichte in Maasstheile, so ist die Cyanwasserstoffsäure aus gleichen Volumen Stickgas, Wasserstoffgas und Kohlengas zusammengesetzt, die sich bei ihrer Vereinigung um ein Volumen (oder um $\frac{1}{3}$ des Ganzen) zusammengezogen haben; oder aus 1 Vol. Cyangas und 1 Vol. Wasserstoffgas ohne Condensation, so wie es mit den Wasserstoffsäuren der einfachen Salzbilder der Fall ist. Unter dieser Voraussetzung müsste das specifische Gewicht des Cyanwasserstoffsäuregases 0,936 betragen; Gay-Lussac fand es 0,9476, was zwar von dem berechneten Resultate etwas abweicht, indessen eine Folge von der Verdichtung des Gases sein kann, die es nahe an seinem Condensationspunkt erleidet. Ihr Doppelatom, $\dot{C}y\dot{H}$, wiegt 342,39 und enthält 2 Atome von jedem Element.

Von den stärkeren Säuren wird die Cyanwasserstoffsäure zersetzt, unter Bildung von ameisensaurem Ammoniak. Das Ammoniak verbindet sich mit der stärkeren Säure und die Ameisensäure kann abdestillirt werden.

Die Alkalien werden von der Cyanwasserstoffsäure reducirt und ihr metallisches Radikal mit Cyan verbunden. Sie reagiren und schmecken alkalisch und folglich auch nach Cyanwasserstoffsäure, indem selbst das Reactionsmittel und das Organ des Geschmacks die Oxydation des alkalischen Radikals und die Bildung der Cyanwasserstoffsäure herbeiführen. Die auf diese Weise gebildeten Cyanmetalle erhalten sich in trocknem Zustand vollkommen unzersetzt; werden sie aber feucht, oder löst man sie in Wasser auf, so zersetzen sie sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur allmählig, und ganz rasch, wenn man die Auflösung kocht. Die Base vereinigt sich mit Ameisensäure, und es entwickelt sich Ammoniak. Hat die Kohlensäure der Luft Zutritt, so wird

zugleich eine gewisse Menge Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben, und es bildet sich in der Flüssigkeit ein kohlensaures Salz. Cyankalium kann, durch Kochen in einem Destillationsgefäss, gänzlich in ameisensaures Kali und Ammoniak verwandelt werden. Die alkalischen Doppelcyanüre dagegen, wie z. B. Kaliumeisencyanür, sind bei Weitem beständiger, und bei ihnen ist die alkalische Reaction ganz vernichtet.

Bei höherer Temperatur wird das Cyanwasserstoffsäuregas von kaustischem Baryt und kaustischem Kali zerlegt, und zwar auf die Weise, dass, wenn man das Gas über diese Körper bei dunkler Rothglühhitze leitet, der Kohlenstoff und Stickstoff (Cyan) verschluckt, das Wasserstoffgas aber ausgeschieden wird. Die leichter zerlegbaren Oxyde hingegen werden bei der Glühhitze vom Cyanwasserstoffsäuregas reducirt, und die Metalle mit Kohlenstoff verbunden, wobei Wasser, Kohlensäuregas und Stickgas, oder mitunter auch Stickoxydgas, entwickelt wird.

Die aus Pflanzenstoffen gewonnene Cyanwasserstoffsäure wird in höchst geringen Mengen als Gewürz angewendet, um gewissen Speisen oder Liqueurarten den eigenthümlichen angenehmen Geschmack der bitteren Mandeln zu ertheilen. Auch diese wird, gleich der aus Cyanüren bereiteten, als kräftiges inneres Arzneimittel angewendet. Ihre sehr giftigen Eigenschaften erfordern aber hierbei grosse Vorsicht. Bei Vergiftungen damit zeigt sich das verdünnte kaustische Ammoniak als bestes Gegengift. Thiere, welche man mit dieser Säure vergiftet hatte und die schon todt zu sein schienen, wurden durch die Anwendung des Ammoniaks wieder hergestellt. Zur Entdeckung der Cyanwasserstoffsäure in den Leichen von Menschen oder Thieren, welche in Folge einer solchen Vergiftung gestorben sind, giebt Lassaigne folgende Methode an: Man zerschneidet den Magen in Stücke, vermischt diese, so wie den Inhalt desselben, mit ein wenig Wasser, und destillirt bei gelinder Wärme. Wenn ungefähr $\frac{1}{8}$ vom zugesetzten Wasser übergegangen ist, nimmt man das Destillat ab, und fügt einen Tropfen kaustisches Kali und gleich darauf eine kleine Menge aufgelösten schwefelsauren Kupferoxyds hinzu. Es entsteht ein Niederschlag, der durch das Alkali bewirkt wird, der aber auch Kupfercyanür enthält,

wenn sich in der abdestillirten Flüssigkeit Cyanwasserstoffsäure befand. Durch Hinzufügung von einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure wird das Kupferoxydhydrat aufgelöst, und das Cyanür bleibt mit weisser Farbe zurück. Enthielt die Flüssigkeit keine Blausäure, so wird sie hierbei vollkommen klar. Nach Lassaigne's Angabe soll man auf diese Weise in einer Flüssigkeit die Gegenwart von Blausäure noch deutlich erkennen, wenn sie nur $\frac{1}{20000}$ vom Gewicht derselben ausmacht. Eisensalze sollen sie dagegen nur merkbar anzeigen, wenn sie $\frac{1}{10000}$ vom Gewicht der Flüssigkeit ausmacht. Immer haben jedoch diese den Vortheil, dass ihre Reaction zugleich charakteristisch ist, während die mit dem Kupfersalz auch stattfinden würde, wenn das Destillationsprodukt ein wenig Jodwasserstoffsäure enthielte. Grotthuss empfahl das neutrale salpetersaure Silberoxyd als bestes Reagens zur Entdeckung kleiner Mengen Blausäure; dieses Salz findet aber nur da eine Anwendung, wo keine Verbindungen anderer Salzbilder gegenwärtig sind, wenn man z. B. prüfen will, wieviel Cyanwasserstoffsäure in einer wässrigen Lösung derselben enthalten ist.

2. Schwefelcyanwasserstoffsäure. (Schwefelblausäure.)

Man gewinnt diese Säure auf folgende Weise: Gleiche Theile verwittertes und feingeriebenes Cyaneisenkalium und Schwefelblumen werden in einem Glaskolben bei gelinder Hitze über der Flamme einer Spirituslampe in einer dem Glühen nahe kommenden Hitze zusammengeschmolzen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen und die nachher filtrirte Lösung mit ein wenig Aetzkali versetzt, so lange sich noch etwas Eisenoxydul niederschlägt, dann aber wieder filtrirt. Die farblose Flüssigkeit wird zur trocknen Masse abgedampft, dann in so wenig Wasser, als möglich, wieder aufgelöst, mit einer concentrirten Auflösung von Phosphorsäure in einer Glasretorte gemischt und destillirt. Dabei erhält man in der Vorlage eine farblose Säure von einem stark sauren Geschmacke und stechend saurem Geruche, deren specifisches Gewicht bis zu 1,022 gehen kann. Sie kocht bei + 103° und krystallisirt bei — 10°. Wenn man statt der Phosphorsäure beim Destilliren Schwefelsäure anwendet,

so erhält man das Destillat mit schwefliger Säure verunreiniget.

Man kann diese Säure in verdünntem Zustande am leichtesten erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Auflösung der Kaliumverbindung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von salpetersaurem Quecksilberoxydul niederschlägt, den Niederschlag gut aussüsst, und, ohne ihn vorher zu trocknen, mit Wasser anrührt und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Der Niederschlag wird dann in Schwefelmetall verwandelt und die Schwefelcyanwasserstoffsäure in dem Wasser aufgelöst. Man scheidet den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff entweder durch gelindes Abdampfen, oder durch eine Portion des noch vorräthigen Niederschlags ab, welchen man in kleinen Gaben auf einmal zusetzt, bis der hepatische Geruch verschwunden ist.

Diese Säure besitzt keine von den Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure mehr; sie giebt keine Doppelsalze mit dem Eisen; ihre Salze sind farblos und die meisten im Alkohol löslich. Die ausgezeichnetste Eigenschaft derselben ist, dass sie mit den neutralen Eisenoxydsalzen eine blutrothe Farbe giebt, die in neutralen Auflösungen so stark ist, dass selbst kleine Quantitäten dieser Säure durch diese Farbenveränderung entdeckt werden können. Sie wird sogar in Berührung mit organischen Körpern, z. B. Papier, Kork u. s. w., durch das Eisenoxyd, welches diese enthalten, geröthet.

Wenn man diese Säure sich selbst überlässt, so zersetzt sie sich nach und nach, und bildet eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich ein unten zu beschreibender gelber Körper niederschlägt. Vom Chlor wird sie zerlegt, und der gelbe Körper nebst Cyanwasserstoffsäure daraus entwickelt. Von der elektrischen Säule wird sie so zersetzt, dass sich am positiven Pole der gelbe Körper und Cyangas absondert, am negativen Pole hingegen Wasserstoffgas entweicht. Sie ist für Thiere ein Gift, doch in weit geringerem Grade als die Cyanwasserstoffsäure.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure ist eine Verbindung von Wasserstoff mit einem zusammengesetzten Salzbilder, den wir *Schwefelcyan* nennen. Lange blieben die Versuche, dasselbe isolirt darzustellen, fruchtlos, vielleicht weil man das Vorurtheil hatte, es müsse ein gasförmiger Körper sein, bis neuer-

lich Liebig das Gegentheil bewies, und diesen Körper auf eine leichte Weise darzustellen lehrte.

Man hatte schon längst bemerkt, dass die liquide Schwefelcyanwasserstoffsäure, wenn sie dem Einfluss der Luft ausgesetzt wird, einen gelben Körper abscheidet, den man anfangs für Schwefel hielt. Vogel zeigte, dass er auch Kohlenstoff enthalte, und Wöhler bewies, dass dieser Kohlenstoff in Verbindung mit Stickstoff als Cyan darin enthalten sei. Liebig endlich bewies durch analytische Versuche, dass sich der Schwefel darin in derselben Proportion wie im Schwefelcyan befinde, was zu der Annahme berechtigte, dass dieser Körper in der That nichts Anderes als das Schwefelcyan sei. Diese Frage könnte als entschieden betrachtet werden, wenn diese Ansicht nicht einige, bis jetzt noch nicht bestimmt beantwortete Einwürfe gestattete.

Nach Liebig erhält man Schwefelcyan, wenn man durch eine Auflösung von Schwefelcyankalium in wenigem heissen Wasser unter beständigem Umschütteln einen Strom von Chlorgas leitet. Die Auflösung darf kein freies kaustisches oder kohlensaures Kali enthalten; wenn es der Fall ist, muss man es vorher mit Chlorwasserstoffsäure sättigen. Durch die Einwirkung des Chlors bildet sich Chlorkalium und das Schwefelcyan schlägt sich in Gestalt eines rothgelben Pulvers nieder, von um so rötherer Farbe, je concentrirter die Flüssigkeit ist. War die Auflösung sehr verdünnt, so schlägt sich nichts nieder. Der gut ausgewaschene Niederschlag bäckt beim Trocknen stark zusammen, fühlt sich zart an, färbt stark ab und hält das Wasser hartnäckig zurück.

Auch auf trocknem Wege kann das Schwefelcyan erhalten werden, wenn man Schwefelcyankalium in Chlorgas schmilzt. Durch eine theilweise Zersetzung von Schwefelcyan entwickelt sich anfänglich Chlorschwefel und Chlorcyan; nachher aber erhebt sich ein dicker rother Dampf, der sich an den oberen Theilen des Gefässes als eine rothe oder rothgelbe, nicht krystallinische Masse anlegt, und Schwefelcyan ist, welches von den zugleich gebildeten Zersetzungsprodukten eingemengt enthält.

Endlich kann man auch das Schwefelcyan darstellen durch Kochen von aufgelöstem Schwefelcyankalium mit Salpetersäure.

Nach Liebig besitzt das Schwefelcyan folgende Eigenschaften: In wasserfreiem Zustand kann es grossentheils sublimirt werden ohne Zersetzung. Es entwickelt sich zuerst Schwefel, dann Schwefelkohlenstoff und Cyan, die Masse wird heller, und zuletzt, bei anfangendem Glühen, sublimirt sie sich ohne Rückstand. Das Sublimat ist nicht krystallinisch. Enthielt hierbei das Schwefelcyan Feuchtigkeit, so zersetzt es sich in Schwefel, in kohlensaures Ammoniak und in eine zurückbleibende schwarze Masse, die an der Luft wie Kohle verbrennt, ohne Rückstand zu lassen.

Das Schwefelcyan ist im Wasser und Alkohol unlöslich. Von Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Von Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung aufgelöst; Wasser schlägt es daraus wieder nieder. Von kaustischer Kalilösung wird es nicht aufgelöst, aber roth gefärbt und in der Art verändert, dass nun Alkohol, nach Abgiessung des Kalis, ungefähr die Hälfte, und Wasser noch mehr davon auflöst. Der ungelöst zurückbleibende Theil ist hellgelb; Liebig betrachtet ihn als eine höhere Schwefelungsstufe des Cyans. Behandelt man dagegen das Schwefelcyan mit einer Schwefelbasis, z. B. mit Schwefelbarium, so scheidet sich Schwefel ab und in der Flüssigkeit hat sich Schwefelcyanbarium gebildet, welches zugleich etwas nach Schwefelwasserstoff riecht. Mit Kali geschmolzen, bildet sich kohlensaures Kali, und Schwefel- und Schwefelcyan-Kalium. Mit Kalium verbindet es sich beim Erhitzen unter starker Feuererscheinung und Entwickelung eines, nicht näher untersuchten brennbaren Gases. Die entstandene Salzmasse ist sehr schmelzbar, und besteht aus einem Gemenge von Schwefelcyankalium, Schwefelkalium und Cyankalium. Die Art, wie sich dieser Körper zu kaustischem Kali, ferner zu den Schwefelbasen, mit denen er Schwefelwasserstoff zu entwickeln scheint, und zu Kalium verhält, womit er nur Schwefelcyankalium bilden sollte, lässt über seine wahre Natur noch einige Ungewissheit; inzwischen ist mit Liebig anzunehmen, dass ein Körper von einer solchen Zusammensetzung bei der Einwirkung der kräftigsten Reagentien zu gleicher Zeit sehr mannigfaltige Produkte geben könne.

Das Schwefelcyan besteht aus 1 Atom Schwefel, 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Stickstoff, oder aus 1 At. Cyan und 1 At.

Schwefel, CyS. In 100 Th. beträgt diess 44,91 Th. Cyan (= 20,63 Kohlenstoff und 24,28 Stickstoff) und 55,09 Th. Schwefel *). Sein Doppelatom, $\dot{C}y\dot{S}$, wiegt 732,241.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure besteht in 100 Th. aus 98,32 Schwefelcyan und 1,68 Wasserstoff, was 1 Atom von jedem ausmacht. Ihr Doppelatom, $\dot{C}y\dot{S} + \dot{H}$, wiegt 744,72.

Die Verhältnisse des Schwefelcyans und seiner Verbindungen können noch auf eine andere Weise erklärt werden. Die Schwefelcyan-Verbindungen kann man nämlich als Schwefelsalze betrachten, in denen die Hälfte vom Schwefel mit dem Metalle eine Schwefelbasis bildet. Denn indem man sich den Sauerstoff in einem cyansauren Salz durch eine entsprechende Proportion Schwefel ersetzt denkt, erhält man ein Cyansulfid-Salz, dessen Zusammensetzung vollkommen identisch ist mit der des Schwefelcyanmetalls. Nach dieser Ansicht bestände die Schwefelcyanwasserstoffsäure, gleich den sauren Verbindungen der Fluorwasserstoffsäure mit Fluorbor oder Fluorkiesel, aus Schwefelwasserstoff und einem *Cyansulfid*, welches man bis jetzt noch nicht isolirt hat.

Allein mehrere Umstände sind dieser Ansicht entgegen und machen eine solche Anordnung der Elemente, welche das Schwefelcyan bilden, unwahrscheinlich. So haben namentlich die Schwefelcyanüre keine der Eigenschaften, welche die Schwefelsalze charakterisiren; sie haben viel grössere Aehnlichkeit mit den Haloïdsalzen und Sauerstoffsalzen, und verbinden sich öfters mit dem Oxyd des in ihnen enthaltenen Metalls zu basischen Salzen. Endlich lässt sich die Schwefelcyanwasserstoffsäure durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Schwefelcyanüre von Kupfer, Blei, Quecksilber und Silber hervorbringen, indem sich das Metall in eine Schwefelbasis verwandelt, was nicht der Fall sein würde, wenn schon vorher das Metall als Schwefelbase in diesen Salzen enthalten wäre.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure wurde schon vor längerer Zeit von Rink entdeckt, als derselbe einige von Winterl's Angaben über die Blutlaugensalze untersuchte. Er fand, dass die Verbindung dieser Säure mit Kali aus der gewöhnlichen

*) Durch die Analyse fand Liebig 55,85 Schwefel.

gebrannten Blutlaugemasse mittelst Alkohols ausgezogen, und die Säure dann durch Destilliren mit Schwefelsäure ausgeschieden werden könne. Diese Angabe erregte indessen lange keine Aufmerksamkeit, bis sie von Bucholz bestätigt wurde, und bis Porret endlich fand, dass die Säure aus den Bestandtheilen der Cyanwasserstoffsäure und aus Schwefel zusammengesetzt sei, und man ihre Salze durch Behandlung der Blutlaugensalze mit Schwefel erhalten könne. Die ausführlichsten Versuche hierüber sind von Vogel angestellt.

Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelwasserstoff. Ich habe der Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs, sich als Säure mit verschiedenen Schwefelmetallen zu einer eigenen Art von Salzen verbinden zu können, schon oben erwähnt. Ganz dieselbe Eigenschaft besitzt auch der Schwefelcyanwasserstoff. Diese Verbindungen sind von Zeise entdeckt worden. Wenn ein solches Salz durch eine Säure zersetzt wird, so entsteht, durch die Oxydation des Schwefelmetalls auf Kosten des Wassers, Schwefelwasserstoff, welcher unter günstigen Umständen sich eine Zeit lang in Verbindung mit dem Schwefelcyanwasserstoff erhält, und eine, aus zwei Wasserstoffsäuren, nämlich aus Schwefelcyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffsäure, zusammengesetzte Doppelsäure bildet, welche in diesem Falle analog ist mit der Doppelsäure, welche vom Schwefelwasserstoff mit Schwefelkohlenstoff gebildet wird. Obgleich es wahrscheinlich ist, dass diese Verbindungen auf einem mehr directen Wege, z. B. durch Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Schwefelkalium, zusammengesetzt werden können, so ist diess doch noch nicht versucht, und ich werde desshalb die von Zeise angegebene umständlichere Darstellungs-Methode anführen. Wasserfreier Alkohol wird mit so viel Ammoniakgas gesättigt, als er bei $+10^{o}$ aufnehmen kann, worauf er mit 0,4 seines ersten Volumens wasserfreiem Alkohol und 0,16 desselben Volumens Schwefelkohlenstoff in einer Flasche vermischt wird, welche man damit völlig anfüllen muss, und welche, wohlverschlossen, in einer Temperatur von $+15^{o}$ erhalten wird. Nach Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunde hat sich ein krystallinisches Salz gefällt; dieses ist die zuvor (S. 220) beschriebene Verbindung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium. Die klare Flüssigkeit wird dann vom Salze so schnell als möglich

durch Leinen abgeseiht und in eine andere Flasche gegossen, welche, luftdicht verschlossen, 10 Stunden lang in eine Temperatur von + 15° gesetzt, hierauf bis zu + 8° abgekühlt, und endlich in ein mit Eis gemengtes Wasser gestellt wird. Hierdurch erhält man nun ein anderes Salz angeschossen, welches eine Verbindung von Schwefelammonium mit Schwefelcyanwasserstoffsäure ist. Dieses Salz wird herausgenommen, mit wenigem eiskalten Alkohol gewaschen und zwischen Löschpapier gepresst. Ein Theil dieses Salzes wird in 3 Theilen Wasser aufgelöst und sogleich mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt worden, vermischt; nachdem noch die Flüssigkeit wohl unter einander gemengt ist, wird sie mit vielem Wasser auf einmal verdünnt, wobei sich, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff, ein ölartiger Körper zu Boden setzt. Dieses ist die Doppelsäure. In reinem Zustande ist sie farblos; ihre Eigenschaften sind aber nicht näher untersucht, weil sie sehr schnell vom Wasser zersetzt wird. Zeise hat ausserdem bemerkt, dass, wenn das trockene Salz mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen werde, sich eine talgartige Masse abscheide, welche von der Flüssigkeit schnell zersetzt wird, und die ebenfalls nicht weiter untersucht werden konnte. Wenn diese Doppelsäure mit einer oxydirten Basis in Berührung kommt, so wird diese vom Schwefelwasserstoff in ein Schwefelmetall verwandelt, welches sich mit der Schwefelcyanwasserstoffsäure zu einem Salze verbindet. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure hat demnach die Eigenschaft, sich sowohl mit Metalloxyden, als mit Schwefelmetallen zu Salzen zu verbinden; aber im ersteren Falle wird der Wasserstoff oxydirt und Schwefelcyanmetalle gebildet, und im letzteren Falle dagegen bleibt er; wird aber dann das gebildete Salz erhitzt, so entweicht er mit dem Schwefel des Schwefelmetalles und das Schwefelcyanmetall bleibt übrig.

Diese Doppelsäure besteht aus 22,34 Theilen Schwefelwasserstoff und 77,66 Theilen Schwefelcyanwasserstoff, welches 1 Atom des ersteren und 1 Doppelatom des letzteren beträgt, indem der letztere doppelt so viel Schwefel wie der erstere enthält. Die Verbindungen der Doppelsäure sind von keiner langen Dauer auf nassem Wege, denn sie

haben das Bestreben, durch die Zersetzung des Wassers Sauerstoff-Verbindungen hervorzubringen, deren Existenz auf weit stärkeren Verwandtschaften begründet ist.

Es ist klar, dass bei Annahme der oben erwähnten zweiten Hypothese von der Natur der Schwefelcyan-Verbindungen der eben beschriebene Körper als eine Verbindung von Cyansulfid mit doppelt so viel Schwefelwasserstoff zu betrachten wäre. Allein hier zeigt sich die grosse Schwierigkeit, dass sich bei Sättigung dieser Doppelsäure mit Sauerstoffbasen nicht basische Schwefelsalze bilden, sondern die eine Hälfte des Schwefelwasserstoffs die Sauerstoffbase in eine Schwefelbase umändert, und diese sich zugleich mit dem Cyansulfid und mit der anderen, nicht zersetzten Hälfte des Schwefelwasserstoffs verbindet; diess würde voraussetzen, dass sich die beiden Sulfide zu einem einzigen elektronegativen Körper verbänden (wie zum Beispiel Schwefelsäure und schweflige Säure in der Unterschwefelsäure), und so würde jede Vorstellung von einer Doppelsäure oder einer Verbindung von zwei Säuren verschwinden.

Die Verbindungen der Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanwasserstoffsäure mit den Schwefelbasen gehören offenbar zur Klasse der Schwefelsalze, und werden Schwefelcyanwasserstoffsulfidsalze (*Sulfohydrocyanate*) genannt. Die Säure enthält darin doppelt so viel Schwefel, als die damit gesättigte Schwefelbasis.

3. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure.

Wenn man Quecksilberschwefelcyanür in Schwefelwasserstoffgas oder in Chlorwasserstoffsäuregas gelinde erhitzt, so wird es zerlegt, man erhält entweder Schwefelquecksilber oder Chlorquecksilber, und in den kälteren Theilen des Gefässes condensirt sich eine Flüssigkeit. Dieselbe ist im ersten Augenblicke farblos und sie scheint wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure zu sein. Nach wenigen Augenblicken aber wird sie gelblich, indem sie zu durchsichtigen, sternförmig zusammengehäuften kleinen Krystallen erstarrt. Diese Krystalle zersetzen sich nach und nach von selbst, es entbindet sich Cyanwasserstoffsäuregas, und eine pomeranzengelbe, undurchsichtige Masse bleibt zurück, welche in Wasser unauflöslich ist und ein nicht krystallinisches Pulver darstellt. Wöhler, der diese Beobach-

tung zuerst gemacht hat, sieht es als eine Verbindung von Cyanwasserstoffsäure mit vielleicht doppelt so viel Schwefel, wie in der Schwefelcyanwasserstoffsäure, an, weil es sich durch Ausscheiden eines Theils der Cyanwasserstoffsäure bildet. Dass der gelbe Körper Wasserstoff enthält und eine wirkliche Wasserstoffsäure ist, scheint daraus zu erhellen, dass, wenn man ihn in Berührung mit Kalium erhitzt, er sich unter Feuererscheinung mit dem Kalium verbindet, Wasserstoffgas entbindet und ein Gemenge von Schwefelkalium mit Schwefelcyankalium ervorbringt.

Man kennt das Radikal dieser Wasserstoffsäure noch nicht im isolirten Zustande; wir werden es indessen aber *Ueberschwefelcyan*, und die Verbindung mit Wasserstoff *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure* nennen. Dieselbe ist, als Säure betrachtet, sehr schwach; wenn man sie mit Basen vereinigt, bringt sie Ueberschwefelcyanmetalle hervor, welche wenig untersucht sind. Wenn sie erhitzt werden, entweicht die Hälfte des Schwefels, und es entstehen Schwefelcyanmetalle. Es ist klar, dass diese Verbindungen auch auf eine andere Weise betrachtet werden können, nämlich als Schwefelsalze, in denen der elektronegative Bestandtheil eine Verbindung von Cyan mit doppelt so viel Schwefel ist, ein Cyanübersulfid. Nach dieser Ansicht würde man diese Salze Cyanübersulfidsalze (Supersulfocyanate) nennen.

Schwefelwasserstoffcyan. Dieser Körper bildet sich, wenn Cyangas und Schwefelwasserstoffgas, bei Anwesenheit von Alkohol oder Wasser, mit einander in Berührung kommen. Er ist zuerst von Wöhler beschrieben worden, und wird nach dessen Angabe auf folgende Weise erhalten: Man sättigt Alkohol mit Cyangas und leitet alsdann bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas hinein. Indem sich die Flüssigkeit dabei allmählig rothgelb färbt, setzt sie, besonders mit Hülfe künstlicher Abkühlung, kleine orangerothe Krystalle ab, welche Schwefelwasserstoffcyan sind. Oder man sammelt in einer mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestülpten Retorte zugleich Cyangas und Schwefelwasserstoffgas auf, schüttelt das Gasgemenge mit dem Wasser wohl um, welches sich, unter Absorption des Gases, gelb färbt und allmählig dicke orangegelbe Flocken absetzt, welche sich bei näherer Betrachtung als aus feinen Nadeln bestehend zeigen. Sie wer-

den abgeschieden, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in wenigem kochenden Alkohol aufgelöst, aus welchem die Verbindung beim Erkalten in kleinen, glänzenden, undurchsichtigen Krystallen von schöner orangerother Farbe anschiesst.

Sie ist wenig in kaltem Wasser auflöslich, welches sich davon gelb färbt. In kochendem Wasser ist sie auflöslicher, scheidet sich aber beim Erkalten unter Trübung der Flüssigkeit wieder ab. In kaltem Alkohol ist sie wenig löslich, aber bedeutend mehr in kochendem. Beim Erhitzen sublimirt sich dieselbe zum Theil unverändert, grösstentheils aber wird sie zersetzt und liefert Schwefelammonium und Kohle. Wird sie mit Feilspänen von Kupfer oder einem andern, leicht mit Schwefel sich verbindenden Metalle erhitzt, so erhält man ein mit Kohle gemengtes Schwefelmetall und es wird Ammoniakgas und etwas Wasser entwickelt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Sie verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit kaustischen Alkalien und kann daraus durch Säuren wieder unverändert gefällt werden. Der Wasserstoff scheint dabei das Alkali zu reduciren, dessen Radikal dann ein Salz mit einem Salzbilder hervorbringt, welcher aus Cyan und Schwefel, in einem anderen Verhältnisse, als in den beiden oben angeführten Verbindungen, besteht. Diese Salze werden durch Erhitzen zersetzt und in ein Gemenge von Schwefelmetall und Schwefelcyanür verwandelt. Versucht man, Schwefelwasserstoffcyan in kohlensauren Alkalien aufzulösen, was nur mit Hülfe der Wärme geht, so zersetzt es sich auf die eben genannte Art. Seine Auflösung fällt die Bleisalze mit schön gelber Farbe, und der Niederschlag, so wie auch der mit Kupfersalzen, lässt sich bei sehr gelinder Wärme ohne Zersetzung trocknen. Mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, giebt er einen Niederschlag, der sich sogleich in Schwefelsilber und Cyan zersetzt, welches letztere sich mit Aufbrausen entwickelt. Nach einer Analyse von Liebig und Wöhler besteht dieser Körper aus 50,04 Schwefel, 41,11 Cyan, 3,54 Wasserstoff und 5,31 Sauerstoff. Sie betrachten ihn als eine Verbindung von 6 Atomen Cyan, 6 At. Schwefelwasserstoff und 1 At. Wasser, und halten sie für eine wasserhaltige Wasserstoffsäure, welche in Berührung mit Basen, vermöge ihres Wasserstoffgehalts, diese reducirt

und zugleich ihr Wasser abscheidet, so dass sie also einen zusammengesetzten Salzbilder enthalten würde, der aus 6 Atomen Cyan und 6 At. Schwefel bestände. Diess ist aber die Zusammensetzung des Schwefelcyans, und sie müsste also nothwendig Verbindungen bilden, die mit den Schwefelcyan-Verbindungen gleiche Zusammensetzung hätten, in welchem Falle dieser Körper eine isomerische Modification vom Schwefelcyan enthalten würde. Indessen müssen die Verbindungs-Verhältnisse dieses Körpers mit Basen näher bestimmt werden, ehe eine solche Annahme zulässig ist.

Aus dem Wasser, in welchem sich die eben genannte Materie in orangefarbenen Flocken abgesetzt hat, erhält man durch Abdampfen noch eine andere gelbe, krystallisirte Materie, welche zuerst von Gay-Lussac beschrieben worden ist, deren Zusammensetzung und Eigenschaften aber noch unbekannt sind. Er erhielt dieselbe, als er 1 Volumen Cyangas und 1,5 Volumen Schwefelwasserstoffgas mit einander vermischte. Die Gase wirken nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit auf einander und es bilden sich dann allmählig hellgelbe, feine Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind, und deren Auflösung die Bleisalze nicht fällt, da hingegen die Auflösung der vorigen orangerothen Verbindung dieselben mit feurig gelber Farbe fällt. Die gleichzeitge Bildung dieser beiden Körper auf die oben angegebene Art scheint die Erklärung des Umstandes zu geben, dass Cyangas und Schwefelwasserstoffgas nur bei Gegenwart von Wasser auf einander wirken.

METALLE.

Die Metalle sind brennbare, undurchsichtige Körper, welche die Wärme und Elektricität leiten und durch Poliren einen eigenthümlichen, den sogenannten metallischen Glanz annehmen. Durch die Entdeckung der Zusammensetzung der Alkalien und der Erden haben unsere Begriffe von den Metallen eine neue Richtung erhalten; wir haben Körper kennen gelernt, welchen gewisse von den angenommenen Haupteigenschaften der vorher bekannten Metalle fehlen, die aber offenbar zu derselben Klasse gehören.

Die äusseren Eigenschaften, welche man im Allgemeinen als Kennzeichen der Metalle angenommen hat, sind *a*) Undurchsichtigkeit, sowohl im flüssigen als im festen Zustande. Ein Silberblatt von $\frac{1}{100000}$ Linie Dicke lässt nicht einen einzigen Lichtstrahl durch. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht absolut, denn ein $\frac{1}{2000}$ Zoll dickes Goldblatt erscheint ganz grün, wenn es gegen das Licht gehalten wird, was nicht der Fall sein würde, wenn die grünen Lichtstrahlen nicht durchdringen könnten. *b*) Metallglanz. Dieser hängt von der Undurchsichtigkeit der Metalle ab, wodurch das Licht von ihrer Oberfläche vollkommner, als von anderen Körpern, zurückgeworfen wird. Sie besitzen diesen Glanz in verschiedenem Grade; unter den gewöhnlichen Metallen hat Platin den grössten Glanz, dann folgen, nach Leslie's Versuchen, Stahl, Silber, Quecksilber, Gold, Kupfer, Zinn und Blei. *c*) Schmelzbarkeit. Alle Metalle können geschmolzen werden. Sie behalten dabei ihre Undurchsichtigkeit, aber sie erfordern zum Flüssigwerden so ungleiche Temperaturen, dass, wenn Quecksilber bei — 38° flüssig wird, Platin den höchsten Grad von Hitze, den wir durch Anblasen mit Sauerstoffgas, oder im Focus des Brennspiegels hervorbringen können, zum Schmelzen erfordert. Eisen und Platin werden vor dem Schmelzen weich, und können daher geschweisst werden. Beinahe alle Metalle nehmen, wenn sie aus der flüssigen Form in die feste langsam und ungestört übergehen, eine regelmässige Krystallform an. Man bemerkt am besten diese Krystallisation, wenn man die Me-

talle, durch die Einwirkung einer schwachen elektrischen Säule, aus verdünnten Auflösungen herstellt. Das Metall setzt sich dann in glänzenden Krystallen auf dem negativen Leiter ab. Die krystallinische Textur beobachtet man öfters, wenn die Oberfläche eines nach dem Schmelzen erstarrten, aber nicht gehämmerten oder gewalzten Metalls mit einer schwachen Säure geätzt wird, wodurch die äusserste, zuerst erstarrte Oberfläche aufgelöst, und die krystallinische Textur entblösst wird. Einige Metalle verdunsten bei geringer Hitze, andere fordern im Gegentheil ein heftiges Feuer, und die feuerfestesten, z. B. Gold und Platin, können nur im Focus grosser Brennspiegel verflüchtigt werden. *d*) Schwere und Dichtigkeit. Das grössere eigenthümliche Gewicht bei den Metallen wurde sonst als ihre hauptsächlichste charakterisirende Eigenschaft angesehen, und vor der Zersetzung der Alkalien kannte man kein Metall, welches nicht wenigstens 6mal schwerer als das Wasser war. Die metallischen Radikale der Alkalien und der Erden sind dagegen weit leichter. Kalium z. B. schwimmt auf dem Wasser und auf gewöhnlichem Branntwein. Das grössere eigenthümliche Gewicht kann also desswegen nicht mehr ein unterscheidendes Merkmal sein, weil die Klasse der Metalle Körper enthält, die leichter als Wasser sind, wie z. B. Kalium, und wieder andere, welche das Wasser 19- bis 20mal an Schwere übertreffen, wie z. B. Gold und Platin. *e*) Die Eigenschaft, die Wärme und die Elektricität besser als andere Körper zu leiten, ist einer der ausgezeichnetsten Charaktere der Metalle. Einige brennbare, nicht metallische Körper, z. B. die Kohle, sind Leiter der Elektricität, aber sehr schlechte Leiter der Wärme; andere, z. B. der Schwefel, leiten weder die Elektricität, noch die Wärme. In ihrer Eigenschaft, die Elektricität zu leiten, haben die Metalle eine so nahe Uebereinstimmung, dass man nur mit Schwierigkeit eine deutliche Verschiedenheit in ihrer Leitungsfähigkeit hat ausmitteln können, und sie übertreffen darin andere Körper so ausserordentlich, dass z. B. ein Cylinder von Wasser von 1 Zoll Länge, nach Cavendish, der Elektricität einen gleichen Widerstand leistet, wie ein eben so dicker Cylinder aus Eisen von 400 Millionen Zoll Länge. Sogar die Kohle leistet, nach Davy, der Elektricität einen mehrere Tausend Mal grösseren

Widerstand, als das Eisen oder das Platin, die doch unter den Metallen die schlechtesten Elektricitätsleiter sind. Aus einigen, mit einer sehr grossen elektrischen Säule angestellten Versuchen hat Children gefolgert, dass die Eigenschaft der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich ungefähr wie ihr Leitungsvermögen für die Wärme verhält. Wir haben gesehen, dass die Elektricität bei ihrer Entladung nur dann Licht und Wärme hervorbringt, wenn die Masse des leitenden Körpers zu gering ist, und dadurch ihrem Durchgang Widerstand leistet. Wenn daher zwei gleich grosse Dräthe von verschiedenen Metallen durch Entladung der nämlichen Quantität Elektricität ungleich stark erhitzt werden, so scheint daraus zu folgen, dass das am stärksten erhitzte Metall die Elektricität schlechter als das andere leitet. Children glaubt gefunden zu haben, dass einige Metalle nach folgender Ordnung die besten Leiter der Elektricität sind: Silber, Zink, Gold und Kupfer. H. Davy fand, dass das Vermögen der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich mit der Temperatur verändert. Durch Erhöhung der Temperatur wird es vermindert und umgekehrt. Wenn z. B. ein Metalldrath durch die Entladung einer starken elektrischen Säule in der Luft rothglühend wird, so kann er nicht mehr die ganze Menge der Elektricität in der Säule ausladen. Lässt man den Drath dann durch Oel, Alkohol, Wasser, kurz durch ein erkaltendes Medium, gehen, so wird er nicht mehr rothglühend, und entladet nun die Säule gänzlich. Hierdurch erklärt Davy einen sehr interessanten, von ihm angestellten Versuch: Wenn man in einen elektrischen Kreis einen 4 bis 6 Zoll langen, so dünnen Platindrath bringt, dass die Elektricität, welche durch ihn hindurchgeht, ihn in seiner ganzen Länge rothglühend macht, und nun irgend einen Theil desselben durch die Flamme einer Spirituslampe weissglühend macht, so erkaltet augenblicklich der Ueberrest des Draths bis unter die Temperatur des sichtbaren Glühens. Legt man umgekehrt an irgend eine Stelle des rothglühenden Draths ein Stück Eis, oder treibt auf dieselbe einen Strom kalter Luft, so werden augenblicklich alle anderen Theile des Draths viel heisser, und kommen vom Rothglühen zum Weissglühen. Um das verschiedene Leitungsvermögen einiger Metalle zu bestimmen, nahm Davy Dräthe von denselben Dimensionen,

und versuchte, wie viel Paare einer kräftigen elektrischen Säule sie so auszuladen vermochten, dass keine bemerkbare Wirkung in einem zugleich angebrachten Wasser-Zersetzungsapparat sichtbar wurde. Er fand dann, dass Eisen 6, Platin 11, Zinn 12, Kupfer und Blei 56, und Silber 65 Paare völlig zu entladen vermochten, wodurch die Ordnung, in welcher sie die Elektricität leiten, sich bestimmen lässt. Die in den schlechteren Leitern erregte Hitze macht aber eine genaue Berechnung des relativen Leitungsvermögens unmöglich. Davy fand weiter, dass dieses Vermögen in einem jeden Metalle mit der Masse des Metalls proportional ist, nicht aber mit dessen Oberfläche, und dass es mit der Länge des leitenden Stücks im umgekehrten Verhältnisse steht. Wenn z. B. ein Platindrath, von $\frac{1}{220}$ Zoll Dicke und 6 Zoll Länge, 10 Plattenpaare entlud, so wurden 20 Paare von einem 3 Zoll langen und eben so dicken entladen. Wenn eine gewisse Länge eines Metalldraths eine gewisse Anzahl Paare einer elektrischen Säule entladet, so wird ein 6mal schwererer Drath von derselben Länge, oder, was auf eins herauskommt, 6 solche Dräthe eine 6mal so grosse Anzahl entladen. Davy versuchte, auf diese Thatsachen eine andere Methode zu gründen, um das ungleiche Leitungsvermögen verschiedener Metalle ausfindig zu machen, indem er Metalldräthe von gleicher Dicke nahm, und von jedem die Länge bestimmte, welche genau nöthig war, um die nämliche elektrische Säule vollkommen zu entladen. Es fanden sich dann folgende Längenverhältnisse:

Silber	60
Kupfer	55
Gold	40
Blei	38
Platin	10
Palladium	9
Eisen	8,

welche Zahlen daher das relative Leitungsvermögen dieser Metalle ausdrücken.

Becquerel hat durch später angestellte Versuche, bei welchen er sich zur Messung des Leitungsvermögens verschiedener Körper einer in einem elektromagnetischen Multiplicator eingeschlossenen Magnetnadel bediente, gefunden,

dass, wenn Dräthe desselben Metalles dasselbe Leitungsvermögen haben sollen, das Verhältniss der Länge zum Durchschnitt bei ihnen gleich sein muss, welches im Ganzen genau Davy's Resultat ist. Was dagegen das ungleiche Leitungsvermögen bei gleich grossen Dräthen von verschiedenen Metallen betrifft, so fand er Resultate, welche von denen Davy's abweichen, nämlich:

Kupfer	100
Gold	93,60
Silber	73,60
Zink	28,50
Platin	16,40
Eisen	15,80
Zinn	15,50
Blei	8,30
Quecksilber	3,45
Kalium	1,33.

Nach Versuchen von Pouillet verhält sich das Elektricitäts-Leitungsvermögen folgender Metalle wie die beistehenden Zahlen:

Silber (mit 0,014 Kupfer)	860
Kupfer	730
Silber (mit 0,052 Kupfer)	656
Gold, reines,	623
Silber (mit 0,2 Kupfer)	569
Garkupfer	224
Messing	194
Eisen	121
Gold (18 karätiges)	109
Platin	100.

Das Vermögen der Metalle, die Wärme zu leiten, ist nicht minder verschieden. Silber leitet die Wärme am besten, darnach folgen Kupfer und Gold. Eisen und besonders Platin gehören unter den Metallen zu den schlechtesten Wärmeleitern. Diese verschiedene Leitungsfähigkeit wird durch eine sehr einfache Vorrichtung dargelegt. Man nimmt Dräthe von verschiedenen Metallen, von vollkommen gleichem Durchmesser, tränkt sie in geschmolzenes Wachs ein, und hält, nachdem sie erkaltet sind, das eine Ende jeden Drathes horizontal in die Flamme eines Lichts, so lange noch etwas

Wachs schmelzen will, und misst nachher, wie weit am Drath das Wachs abgeschmolzen ist, von dem äussersten Rande der Flamme an gerechnet. Je weiter das Wachs abgeschmolzen ist, um so grösser ist die Leitungsfähigkeit der Metalle. Das Resultat von diesem Versuche wird noch zuverlässiger, wenn die Metalldräthe rings um eine massive kupferne Kugel eingeschraubt werden, und die Kugel dann mit einer steten, nicht lodernden Flamme einer Oellampe erhitzt wird. Man misst dann, wie weit vom Rande der Kugel ab das Wachs geschmolzen wird. Auch kann man, statt des Ueberzugs mit Wachs, auf jedem Drath, gleich weit von der Kugel, kleine Stücke von Phosphor befestigen, und dann die Zeit messen, die für jedes Metall erforderlich ist, um die Entzündung des Phosphors zu bewirken. Diese Bestimmungen geben aber nur annähernde Resultate. Despretz hat die verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit einiger Metalle mit Genauigkeit zu messen gesucht, indem er von diesen Metallen gleich grosse Prismen verfertigen liess, worin auf bestimmten Abständen Vertiefungen angebracht waren, die er mit Quecksilber füllte, um darin die Kugeln von Thermometern einzusetzen. Das eine Ende von jedem Prisma wurde über einer Argand'schen Lampe mit einer solchen Gleichförmigkeit erhitzt, dass das diesem Ende nächste Thermometer in allen Prismen denselben Wärmegrad anzeigte, und die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis kein weiteres Zunehmen der Temperatur am anderen Ende zu bemerken war; wo er dann, nach dem verschiedenen Thermometerstande, auf den bestimmten Abständen vom ersten Thermometer, die Verschiedenheit der Leitungsfähigkeit berechnen konnte. Um bei diesem Versuch die Wirkung der Radiation gleichförmig zu machen, waren alle Prismen mit demselben Firniss gleich dick überzogen. Er fand auf diese Weise die Leitungsfähigkeit folgender 5 Metalle in nachstehender Ordnung, Kupfer, Eisen, Zink, Zinn, Blei. Die Leitungsfähigkeit des Kupfers war zu der des Eisens wie 12 : 5. Eisen und Zink haben ungefähr dieselbe Leitungsfähigkeit; das Blei hat aber nur die Hälfte von der des Eisens, oder $\frac{1}{5}$ von der des Kupfers.

f) Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit kommen nicht allen Metallen zu. Einige zerspringen unter dem Hammer und lassen sich pulvern. Andere können bis zu einem ge-

wissen Grade ausgehämmert werden; setzt man aber das Schmieden weiter fort, so bekommt das Metall Risse. Wird es dann geglüht, so kann es auf's Neue ausgeschmiedet werden. Man leitet dieses davon her, dass die kleinsten Theile, welche im Begriff waren, durch das Schmieden von einander gerissen zu werden, durch das Glühen auf's Neue an einander haften. Während des Schmiedens erhält das Metall eine grössere Dichtigkeit, es entwickelt sich Wärme, und das eigenthümliche Gewicht wird erhöht. Durch gewisse Handgriffe kann man einen eisernen Nagel so schmieden, dass er dadurch glühend wird. Man theilte früher die Metalle nach ihrer Geschmeidigkeit in vollkommene, das heisst schmiedbare, und in Halbmetalle, welche unter dem Hammer zerspringen, ein. Wir haben aber diese Benennungen gegen die Ausdrücke geschmeidige und spröde Metalle ausgetauscht. Die geschmeidigen zeichnen sich durch ihre Zähigkeit aus, und es ist desswegen eine sehr bedeutende Kraft nöthig, um ihre kleinsten Theile durch Zerreissen von einander zu trennen. In Hinsicht der Zähigkeit ergiebt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platin, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei. *g*) Weichheit. Die meisten Metalle sind bis zu einem gewissen Grade weich. Diese Eigenschaft, verbunden mit ihrer Zähigkeit, macht es möglich, sie in Dräthe zu ziehen, und sie können auch desswegen Eindrücke von anderen härtern Körpern annehmen. Es giebt jedoch Metallverbindungen, die an Härte keinem andern Körper nachstehen, z. B. kohlehaltiges Eisen (Stahl, weisses Roheisen) und Phosphorkupfer. — Diese nun erwähnten Eigenschaften machen die gemeinschaftlichen äusseren Charaktere der Metalle aus.

Ihre gemeinschaftlichen chemischen Eigenschaften sind, dass sie sich verbinden können: 1) mit Sauerstoff, 2) mit den brennbaren, nicht metallischen Körpern (Metalloïden) 3) mit einander, und 4) endlich, dass sie sich mit oxydirten Körpern nicht vereinigen können, ohne vorher selbst mit Sauerstoff verbunden zu sein. Wegen dieses Mangels an Verwandtschaft zwischen Metallen und oxydirten Körpern, behalten erstere, wenn sie in Thontiegeln mit Flüssen von Erden oder mit Glas geschmolzen werden, eine gewölbte Oberfläche, oder bilden, in kleineren Quantitäten, runde Kör-

ner. Ehe ich aber diese chemischen Eigenschaften der Metalle näher entwickele, werde ich zuerst ihre Namen und ihre Eintheilung anführen.

Nachdem man die Radikale der Erden und Alkalien kennen gelernt, glaubte man anfangs, diese von den eigentlichen Metallen trennen zu müssen, weil sie leichter und brennbarer waren, als alle vorher bekannten Körper. Ich muss jedoch erinnern, dass, obgleich eine solche Eintheilung nicht ohne Bequemlichkeit sein würde, sie in Hinsicht dieser metallischen Radikale unnatürlich wäre. Sie kann daher nur für die charakteristischen Verschiedenheiten der oxydirten Metalle, die wir in Alkalien, Erden und Metalloxyde eintheilen, angenommen werden. An diese letztgenannte Eintheilung sind wir schon gewöhnt, und die Abschaffung derselben würde mehr Verwirrung als Erleichterung verursachen. Doch ist diese Eintheilung nur künstlich, denn es giebt zwischen diesen drei Abtheilungen der oxydirten Metalle keine natürliche Gränze. Wir werden sehen, dass zwischen Erden und Alkalien keine recht bestimmte Gränze zu finden ist, wesswegen auch einige Chemiker gewisse Erden zu den Alkalien gerechnet haben. Eben so wird man in der folgenden Reihe finden, dass die Gränzlinie zwischen Erde und Metalloxyd unbestimmt ist; z. B. zwischen Thonerde, Zirkonerde, Kieselsäure, Tantalsäure, Titansäure, Zinnoxyd, Antimonsäure, oder: Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Ceriumoxydul, Bleioxyd. Der mit den Eigenschaften dieser Körper schon Vertraute findet einen so allmähligen Uebergang von der einen Klasse zu der anderen, dass er gewiss keine natürliche Gränze entdecken wird.

Wir werden hier die Metalle in zwei Abtheilungen abhandeln, nämlich: 1) die Radikale der Alkalien und der Erden, und 2) die Radikale der eigentlich sogenannten Metalloxyde und Metallsäuren. Die ersteren zeichnen sich durch ihre grössere Leichtigkeit aus. Die meisten sind entweder leichter oder unbedeutend schwerer als Wasser, und mehrere so brennbar, dass sie, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, Wasser zersetzen. Sie werden nach ihren schon längst bekannten Oxyden genannt, deren lateinischen Namen man die Endigung des Neutrum gegeben hat. Sie sind: *Kalium*, *Natrium*, *Lithium*, *Barium*,

Strontium, *Calcium*, *Magnesium*, *Aluminium*, *Beryllium*, *Yttrium*, *Zirconium*, *Thorium*.

Unter diesen Metallen werden wir ausserdem einen zusammengesetzten Körper abhandeln, welcher die meisten Eigenschaften der Metalle besitzt, nämlich das *Ammonium*, welches sich aus dem Ammoniak bildet, einem Alkali, welches sich zum Ammonium analog verhält, wie die anderen Alkalien zu ihren metallischen Radikalen.

Die zweite Abtheilung zerfällt wiederum in zwei Unterabtheilungen:

1) Elektronegative Metalle, d. h. solche, die in Verbindung mit Sauerstoff eine grössere Neigung haben, Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Diese sind: *Selen*, *Tellur*, *Arsenik*, *Chrom*, *Vanadin*, *Molybdän*, *Wolfram*, *Antimon*, *Tantal*, *Titan*.

2) Elektropositive Metalle, welche vorzugsweise den elektropositiven Bestandtheil salzartiger Verbindungen ausmachen. Diese sind: *Gold*, *Osmium*, *Iridium*, *Platin*, *Rhodium*, *Palladium*, *Silber*, *Quecksilber*, *Uran*, *Kupfer*, *Wismuth*, *Zinn*, *Blei*, *Cadmium*, *Zink*, *Nickel*, *Kobalt*, *Eisen*, *Mangan*, *Cerium*. Die Metalle in diesen beiden Unterabtheilungen sind alle mehr als 4mal schwerer als Wasser, sehr wenige unter ihnen werden bei gewöhnlicher Luft-Temperatur auf Kosten der Luft oder des Wassers oxydirt, und die Oxyde dieser Metalle lassen sich, bei einer hinreichend hohen Temperatur, durch Kohlenpulver metallisch wieder herstellen. Vom Kalium werden sie bei einer sehr gelinden Hitze reducirt.

Metalle und Sauerstoff.

Ich habe schon in der ersten Abtheilung angeführt, dass brennbare Körper Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen aufnehmen, und ich habe dort die Begriffe von Oxyd und Oxydul, und den verschiedenen Säure-Stufen bestimmt. Die Metalle weichen in Hinsicht ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff von einander ab, sie nehmen sehr verschiedene Mengen davon auf und erfordern ungleiche Temperaturen, um damit verbunden werden zu können. Einige werden in der Luft sogleich oxydirt, sogar in strenger Kälte, wie z. B. Kalium und Mangan, andere noch ehe sie zu glühen anfan-

gen, z. B. Blei, Zink und Zinn, und noch andere können gar nicht auf Kosten der Luft oxydirt werden, z. B. Gold, Silber und Platin. Dagegen lassen sich die Metalle, mit wenigen Ausnahmen, auf nassem Wege durch Salpetersäure und durch Königswasser oxydiren. Einige oxydiren sich auf Kosten des Wassers, wenn sie mit einer Säure übergossen werden, z. B. Zink und Eisen. — Rhodium und Iridium lassen sich auf nassem Wege nicht oxydiren, aber sie werden sehr leicht oxydirt, indem man sie mit Kalihydrat oder mit Salpeter erhitzt. Chrom, Tantal, Titan und Zirconium, von denen keines durch Königswasser oxydirt wird, werden auf nassem Wege von Fluorwasserstoffsäure, entweder für sich, oder mit Salpetersäure versetzt, aufgelöst. Auf trocknem Wege werden sie beim Schmelzen mit Salpeter oder kaustischem Alkali oxydirt.

Die Oxyde einiger Metalle werden beim Glühen zerlegt, der Sauerstoff entweicht in Gasform, und das Metall bleibt rein zurück. Diese werden edle Metalle genannt, weil sie bei der Bearbeitung im Feuer keinen Abgang erleiden. Dahin gehören: Gold, Platin, Silber, Iridium. Andere werden bei einer gewissen Temperatur oxydirt, und geben bei einer noch höheren den Sauerstoff wieder von sich; solche sind: Palladium, Rhodium, Quecksilber, Nickel und Blei. Man giebt von den edlen Metallen an, dass sie durch starke elektrische Schläge oxydirt werden können. Van Marum hat mit der Teyler'schen Elektrisirmaschine solche Versuche angestellt. Er leitete sehr starke elektrische Schläge durch feine Dräthe von Platin, Gold, Silber u. m. a.; die Dräthe wurden zerstoben und verflüchtigt. Den feinen Staub, als welchen sich das Metall nachher aus der Luft absetzte, hat man für ein Oxyd gehalten. Obschon es nicht zu leugnen ist, dass der feine Metallstaub, während des Erkaltens, eine für die Oxydation günstige Temperatur hat bekommen können, wodurch er in diesem Zustande der feinsten mechanischen Zertheilung in Oxyd hat umgewandelt werden können, so zeigten sich doch ganz die nämlichen Erscheinungen, wenn das zerstobene Metall mit Wasserstoffgas umgeben war. Gold und Platin haben übrigens eine so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass sie sich nicht einmal auf der positiven Seite in der elektrischen Säule oxydiren, und werden nur

dann in der Flüssigkeit aufgelöst, wenn sie mit einer Chlorwasserstoff haltenden Flüssigkeit umgeben sind.

Ein mit Sauerstoff verbundenes Metall hat sein metallisches Ansehen verloren, und ist in einen erdigen, weissen, oder auch gefärbten Körper verwandelt worden. Es gleicht in diesem Zustande einer Erde, und wurde desshalb von den älteren Chemikern, mit einer Art von Vorgefühl von der gleichartigen Zusammensetzung der Metalloxyde und der Erden, Metallkalk genannt.

Bei einigen Metallen kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe. Die meisten aber haben zwei, und einige haben mehrere. Bisweilen können sich alle Oxydationsstufen mit Säuren zu Salzen verbinden, z. B. die des Eisens und des Zinns, oft hat nur die niedrigste Oxydationsstufe diese Eigenschaft, indem die höheren sich mit Basen verbinden können, z. B. bei Chrom und Antimon, und bisweilen haben alle Oxydationsstufen eines Metalls die Natur einer Säure, z. B. beim Arsenik.

Die Metalloxyde verbinden sich unter sich. Die Verbindungen der elektropositiven Oxyde, oder der Sauerstoffbasen, mit den elektronegativen Oxyden, oder Sauerstoffsäuren bilden die sogenannten Sauerstoff-Salze, wovon ich die nähere Auseinandersetzung bei Abhandlung der Salze im Allgemeinen geben werde. Allein auch Oxyde, die offenbar beide elektropositiv sind, können sich unter sich verbinden, wie z. B. das Bleioxyd mit Kalkerde, im Schmelzen Kupferoxyd mit Kali u. s. w. Solche Verbindungen rechnen wir nicht zu den eigentlichen Salzen, wiewohl ihr Dasein auf demselben, wiewohl schwächeren Gegensatz beruht. Die bekannten Verbindungen der Art werde ich bei demjenigen ihrer Bestandtheile beschreiben, welcher in der Ordnung dem anderen folgt. — Auch das Wasser verbindet sich mit den Metalloxyden. Diese Verbindungen werden Hydrate genannt. Da mehrere der stärkeren Sauerstoffbasen gewöhnlich im Zustande von Hydraten gebraucht werden, so werde ich die Hydrate nicht unter den Salzen, sondern sogleich bei den Basen selbst beschreiben. Von den stärksten Basen wird das Wasser mit solcher Kraft gebunden, dass es selbst nicht im Feuer auszutreiben ist; andere verlieren es bei mässiger Hitze, noch andere schon beim

Kochen in Wasser, und einige verbinden sich gar nicht damit. Im Zustande von Hydraten verbinden sich die Basen mit andern Körpern viel leichter, als im wasserfreien Zustande. Gewöhnlich vereinigt sich ein Oxyd mit Wasser in einem solchen Verhältniss, dass beide gleiche Mengen Sauerstoff enthalten; indessen finden, wiewohl weniger allgemein, auch andere Verhältnisse statt.

Wenn ein Metalloxyd seines Sauerstoffs beraubt und metallisch wieder hergestellt wird, so nennt man dieses Reduciren und die Operation Reduction. Diess kann auf verschiedene Art geschehen. Die edlen Metalle werden reducirt, wenn ihre Oxyde zum Glühen erhitzt werden, wobei der Sauerstoff als Gas entweicht. Die Oxyde der unedlen Metalle dagegen haben den Zusatz eines Körpers nöthig, welcher zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat, als sie selbst besitzen. Das Metalloxyd wird darum mit Kohlenpulver vermischt und einer so starken Hitze ausgesetzt, als das Metall zum Schmelzen nöthig hat. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoffe des Metalloxyds zu Kohlenoxydgas, welches in Gasform entweicht. Man nimmt diese Reduction gewöhnlich in feuerfesten Thontiegeln, vorzüglich in hessischen, vor, die man mit einem Deckel oder einem umgekehrt aufgesetzten kleineren Tiegel bedeckt, indem man dabei die Fugen mit einer Mischung von gebranntem und ungebranntem feuerfesten Thon zuklebt. Bisweilen setzt man in den Thontiegel eine passende Kohle, worein man für die zu reducirende Masse ein Loch gebohrt hat, welches man, nach Eintragung des zu reducirenden Oxyds, mit einem Pfropfen von Kohle verschliesst. Bei anderen Gelegenheiten füttert man den Tiegel auf der inwendigen Seite mit einer dicken Bekleidung eines Gemenges von Thon, Sand und Kohlenpulver aus. Ein wesentlicher Umstand bei der Reduction ist ein Zusatz von Fluss, womit das Gemenge von Oxyd und Kohlenpulver im Tiegel bedeckt wird. Man bedient sich zum Fluss eines reinen, metallfreien Glases, entweder allein oder mit Flussspath vermischt. Borax kann ebenfalls angewandt werden. Diese Masse schmilzt gewöhnlich, noch ehe die Reduction angefangen hat, so dass die neugebildeten kleinen Metalltheile davon umgeben und bedeckt werden. Durch die Bewegung, worein der Fluss durch

entwickelte Gasarten während der Reduction versetzt wird, treffen sich die Metalltheile und sammeln sich zu einem grösseren Korn an, welches vom flüssigen Glase gegen die Einwirkung der durch die Poren des Tiegels eindringenden Luft geschützt wird. Ohne einen solchen Fluss würde man die Metallkörner zerstreut, und oft an der Oberfläche sehr angelaufen erhalten. Beim Herausnehmen des Tiegels aus dem Feuer pflegt man ihn gelinde anzustossen, damit solche Metallkörner, die im Flusse zerstreut liegen, sich sammeln können. Einige Metalle erfordern eine sehr starke Hitze, um reducirt und geschmolzen zu werden; die meisten werden weit unter ihrem Schmelzpunkt reducirt. Der erhaltene Metallklumpen wurde von den älteren Chemikern Regulus genannt; daher die Benennung regulinisch, was metallisch bedeutet. Bei diesen Reductionen mit Kohlenpulver erhält man das Metall selten rein, sondern öfters mit Kohle, Kiesel und, wenn man Borax angewandt hat, auch mit Bor verbunden. Um es so rein, wie nur möglich, zu erhalten, muss man nicht mehr Kohlenpulver zusetzen, als zur Reduction des Metalles gerade nöthig ist, oder etwas weniger. Wenn der Sauerstoffgehalt des Oxyds bekannt ist, wird der Zusatz von Kohle darnach bestimmt. 100 Th. Sauerstoff nehmen 75,33 Th. Kohle auf, um Kohlenoxydgas zu bilden. Dabei muss man jedoch berücksichtigen, dass bei der ersten Einwirkung der Hitze eine Portion Kohlensäure erzeugt wird, und dass die Metalle, welche zum Sauerstoff eine geringe Verwandtschaft haben, viel Kohlensäuregas geben. Sie bedürfen daher weniger Kohle, um reducirt zu werden. Die Reduction geschieht in einem Wind- oder Zugofen, oder vor dem Gebläse in einer Esse. Holzkohlen geben weniger Hitze als Steinkohlen, und die stärkste Hitze wird durch geglühte Steinkohlen (Coaks) in einem Ofen hervorgebracht, in welchen die Luft des Gebläses durch acht durch die Wände des Ofens einmündende, und in derselben horizontalen Ebene liegende Oeffnungen eingeführt wird. (Siehe das Nähere im Art. Oefen im letzten Theil.) Er erfordert Tiegel von sehr feuerfestem Thon; die hessischen Tiegel pflegen darin bald zu schmelzen.

Statt Kohle kann man sich bei der Reduction eines anderen Metalles bedienen, das eine grössere Verwandtschaft

zum Sauerstoff, als das zu reducirende Metall, hat; das letztere bekommt aber dabei immer eine Zumischung vom ersteren. Man bedient sich zu solchen Reductionen am besten des Kaliums, und nimmt dieses nachher durch zugegossenes Wasser weg, welches das Kalium oxydirt und auflöst, wobei das reducirte Metall in porösem oder selbst pulverförmigem Zustande zurückbleibt.

Bisweilen ist es der Fall, dass ein Metall, welches bei niedrigeren Temperaturen eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als ein anderes, dieses bei einer höheren Temperatur an Verwandtschaft übertrifft. Dieses ist der Fall, wenn jenes bei der höheren Temperatur flüchtig ist. Z. B. Eisenoxydul wird vom Kalium bei sehr geringer Wärme reducirt, Kalium wird im Gegentheil, bei der Schmelzhitze des Gusseisens, vom Eisen reducirt, wobei das neugebildete Kalium verflüchtigt und metallisch sublimirt wird.

Häufig bedient man sich des Wasserstoffgases zur Reduction der Metalloxyde. Diese Art der Reduction geschieht sehr leicht, wenn das Metalloxyd in einer Porzellanröhre streng erhitzt wird, während man Wasserstoffgas durch eine, mit kleinen Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre hineinleitet. Das entgegengesetzte Ende der Porzellanröhre wird mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen eine enge Glasröhre dem Gase Ausgang verschafft. So lange sich in dieser Röhre Feuchtigkeit absetzt, ist das Oxyd noch nicht reducirt; aber sobald diese Röhre inwendig trocken wird, nimmt man das Feuer weg, und lässt das Wasserstoffgas durch die Röhre streichen, bis dass alles kalt geworden ist. Auf diese Weise erhält man jedoch selten eine Hitze, die zum Schmelzen des Metalls hinreichend ist. Alle Metalle, welche zum Sauerstoff geringere Verwandtschaft haben als das Eisen, werden vom Wasserstoff reducirt, sogar das Eisenoxyd, aber nicht Zink, Cerium, Titan, Mangan, Tantal und Chrom.

Die meisten Metalle, welche von Wasserstoff reducirt werden, lassen sich auch dadurch herstellen, dass man ihr oxalsaures Salz der trocknen Destillation aussetzt, wobei man Kohlensäuregas mit oder ohne Wasserdämpfe erhält, und das Metall in Pulverform zurückbleibt.

Auch ohne Einwirkung des Feuers können die Metall-

oxyde auf verschiedene Art reducirt werden. Z. B. wenn man in eine Auflösung eines Metallsalzes ein anderes Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft hat, als das aufgelöste, so scheidet sich dieses metallisch aus. Ein geringer Ueberschuss von Säure beschleunigt in hohem Grade diesen Prozess. Diejenigen Metalle, welche zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft haben, als der Wasserstoff, können jedoch nicht anders auf diese Weise reducirt werden, als durch Zusatz von Kalium oder Natrium. Wir bedienen uns gewöhnlich des Eisens oder des Zinks als Reductionsmittel, weil diese unter den gewöhnlicheren Metallen die stärkste Verwandtschaft zum Sauerstoff und zu den Säuren haben; doch können die Metalle überhaupt sich einander so reduciren, wie es folgende Reihe zeigt, in welcher jedes Glied von dem folgenden reducirt wird: Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Zink.

Die meisten der edlen Metalle werden von den Oxydulsalzen des Eisens und des Zinns dadurch reducirt, dass das Oxydul sich mit dem Sauerstoff und der Säure des edlen Metalls zu einem Oxydsalz verbindet, wodurch das reducirte Metall in Pulverform niedergeschlagen wird. Die Oxydulsalze des Eisens haben vor den Oxydulsalzen des Zinns den Vorzug, dass das neugebildete Eisenoxyd in der Säure, womit das ausgeschiedene Metall verbunden war, aufgelöst zurückbleibt; der Niederschlag ist also reines Metall, wogegen das Zinnoxyd, welches in den Säuren schwerauflöslich ist, oft zugleich mit dem reducirten Metall niedergeschlagen wird. Metalle, welche aus ihren Auflösungen in Säuren nur schwer sich reduciren lassen, werden oft sehr leicht aus ihren Auflösungen in Alkalien wieder hergestellt, z. B. Wolfram und Zinn. Das fällende Metall muss aber dann in der alkalischen Flüssigkeit auflöslich sein.

Wenn ein Metall auf ein anderes niedergeschlagen wird, bekleidet sich das reducirende mit einer dünnen Schicht des reducirten, und in demselben Augenblicke fängt ein elektrischer Prozess zwischen beiden an, bei welchem das reducirende Metall fortwährend positiv, und das reducirte negativ elektrisch ist. Dieses häuft sich jetzt auf dem vorher abgesetzten immer mehr an, entweder in losen Flocken oder in dendritischen Krystallgruppen, während dass jenes auf ande-

ren Punkten aufgelöst wird. Diess hat in neuerer Zeit die Frage erweckt: ob die chemischen Verwandtschaften und die Elektricität nicht identisch wären, um so mehr, da man bei näherer Untersuchung bemerkt hat, dass die chemischen Verwandtschaften niemals in Thätigkeit kommen, ohne dass das Gleichgewicht der Elektricität gestört wird. Ich habe schon angeführt, dass die Entladung der elektrischen Säule eine reducirende Kraft auf die in Wasser aufgelösten Körper, durch welche die Entladung vor sich geht, ausübt, und wir benutzen sehr oft diese Kraft zur Wiederherstellung der Metalle. Wir kennen noch keine Verwandtschaft, welche von der Elektricität nicht aufgehoben würde, obgleich höhere Verwandtschaftsstufen höhere Wirkungen der Elektricität erfordern. Je grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff ein Körper hat, je mehr muss seine Auflösung concentrirt sein; denn sonst verliert sich die Kraft der elektrischen Entladung durch die Zerlegung des anwesenden Wassers. So z. B. wird befeuchtetes Kali von der Elektricität zersetzt, nicht aber seine verdünnte Auflösung. Thonerde, Kieselsäure, Ceriumoxyd u. m. a. können von der elektrischen Säule nicht reducirt werden, weil sie im Wasser völlig unauflöslich sind, und wenn sie in Säuren oder in Alkali aufgelöst werden, so übt die Säule ihre Kraft auf die Lösungsmittel und auf die salzige Verbindung aus. Je weniger ein Körper in Wasser auflöslich ist, wie z. B. die alkalischen Erden, um so grössere Intensität muss die elektrische Entladung haben (d. h. um so grösser muss die Anzahl der einzelnen Paare in der elektrischen Säule sein), weil sie nur mit einem Ueberschusse dessen, was zur Zersetzung des Wassers angewandt wird, auf die aufgelösten Körper einwirkt. Die meisten der eigentlichen Metalle werden sehr leicht reducirt, auch von schwachen elektrischen Säulen, und das reducirte Metall schiesst in Krystallen an, die um so regelmässiger werden, je langsamer die Reduction geschieht.

Endlich werden auch mehrere unter den edlen Metallen vom Sonnenlichte reducirt. In einem gläsernen Gefässe, welches eine neutrale Goldauflösung enthält und gegen das Sonnenlicht gestellt wird, bekleidet sich sowohl die Oberfläche, als die dem Lichte zugekehrte Seite inwendig mit einer Haut von Gold, die allmählig an Dicke zunimmt. Ich habe schon in

der

der ersten Abtheilung von dieser Eigenschaft des Lichtes gesprochen, und dabei die Muthmassung angeführt, dass sie von einer elektrischen Wirkung abhängen könne, indem Elektricität und Licht sich überall zusammen zeigen.

Wenn die Metalle oxydirt werden, so verbinden sie sich mehr oder weniger innig mit dem Sauerstoff, wodurch eine mehr oder weniger erhöhte Temperatur erregt wird. Je geringer die Verwandtschaft eines Körpers zum Sauerstoff ist, um so weniger Wärme wird dann bei ihrer Vereinigung ausgeschieden, so dass, wenn ein anderer Körper, zufolge einer grösseren Verwandtschaft, den Sauerstoff davon wegnimmt, noch ein Theil Wärme davon auszuscheiden übrig bleibt. Der Stickstoff hat zum Sauerstoff beinahe die geringste Verwandtschaft, und nimmt ihn fast mit seinem ganzen Gehalt an Wärme auf; desswegen verbrennen alle Körper auf Kosten des schmelzenden Salpeters mit derselben Entwickelung von Wärme, wie im Sauerstoffgas. Kalium im Gegentheil hat die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff, und es oxydirt sich daher auf Kosten der meisten oxydirten Körper, unter Entwickelung von Wärme, welche bisweilen die lebhaftesten Verbrennungs-Erscheinungen hervorbringt. Die Sauerstoffmenge, welche das Oxydul eines Metalls in Oxyd verwandelt, hat gewöhnlich nicht dieselbe Menge Wärme verloren, als der im Oxydul enthaltene Sauerstoff. Daher wird Kalium mit Feuererscheinung, auf Kosten z. B. von Eisenoxyd und Manganoxyd, in Kali verwandelt, da es hingegen, ohne in Glühung zu gerathen, Eisen- und Manganoxydul herstellt.

Die ungleich starke Verwandtschaft, womit die Metalle die verschiedenen Antheile Sauerstoff binden, welche ihre verschiedenen Oxydationsstufen ausmachen, ist bis jetzt nicht näher bestimmt. So viel ist jedoch aus der Erfahrung bekannt, dass weder in dem Minimum, noch in dem Maximum von Sauerstoffgehalt die stärkste chemische Verwandtschaft zwischen den Bestandtheilen obwaltet. Die sogenannten Suboxyde zersetzen sich gewöhnlich durch sehr geringe Veranlassungen in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. Die Superoxyde, so wie auch einige unter den Oxyden, zersetzen sich gleichfalls leicht in Sauerstoff und in niedrigere Oxy-

dationsstufen. Die grösste Verwandtschaft steht also irgendwo in der Mitte.

Da die Oxydation der Metalle die erste Erscheinung war, welche eigentlich die verbesserte Lehre von der Verbrennung erzeugte, so werde ich hier eine kurze Uebersicht der vorzüglichsten Veränderungen geben, die sich mit dieser Lehre ereignet haben. Schon im Jahre 1630 machte Jean Rey, Arzt aus Perigord in Frankreich, die Beobachtung, dass die Metalle Blei und Zinn, wenn sie calcinirt werden, an Schwere zunehmen, und er leitete dieses von absorbirter Luft her*). Der Engländer Robert Hooke gab nachher im Jahre 1665 in einem Buche, *Micrographia* betitelt, folgende Erklärung von der Verbrennung: „Die Luft, worin wir leben, ist das Auflösungsmittel aller brennbaren Körper. Diese Auflösung (die Verbrennung) geschieht erst, nachdem der Körper erwärmt ist, und die Wirkung der Auflösung bringt die hohe Temperatur hervor, welche wir Feuer nennen. Die Auflösung des brennbaren Körpers geschieht durch einen inhärirenden Stoff, welcher der Luft beigemischt wird. Dieser Stoff gleicht demjenigen, der im Salpeter figirt ist, aber es ist nicht dieselbe Substanz. Ein Theil des brennenden Körpers wird in Luft verwandelt und verfliegt, aber ein anderer Theil verbindet sich mit der Luft und bildet ein Coagulum oder einen Niederschlag, wovon einige Theile so leicht sind, dass sie von der Luft entführt werden, aber andere sind gröber und bleiben zurück.“ Man sieht, dass Hooke von der Verbrennung gewöhnlicher Brennmaterialien gesprochen, und dass er sich diese weit deutlicher vorgestellt hat, als viele es nach ihm gethan haben. Sein Landsmann und Zeitgenosse John Mayow, schrieb im Jahre 1674**) über das vermehrte Gewicht des Bleies und Antimons während der Oxydation. Auch er leitete es von einem mit diesen Metallen verbundenen Bestandtheile der Luft her, den er *Spiritus nitro-aëreus* nannte, und er glaubte, dass es sich mit den übrigen Metallen auf dieselbe Weise verhalte. Seine Ideen waren übrigens verworren und mystisch. Robert Boyle

*) *Essai sur la recherche de la cause, par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. à Bazas* 1630.

**) *Tractatus quinque medico-physici. Oxfort.* 1669 *et* 1674.

suchte zu gleicher Zeit zu beweisen, dass die vermehrte Schwere von fixirtem Feuer herrührte, welches sich mit dem verbrannten Körper verbunden hätte*). Um's Jahr 1700 fing Becher, ein deutscher Chemiker, an, die Erscheinung des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde, oder einem Schwefel, herzuleiten. Er nannte sie *Terra secunda*, *inflammabilis*, *pinguis*, *sulphurea*, und nahm an, dass sie sich in allen brennbaren Körpern finde**). Sein Schüler Georg Ernst Stahl entwickelte noch mehr diese Idee, nannte diesen Stoff Phlogiston (Brennbares), und indem er das vermehrte Gewicht der verbrannten Körper übersah, welches der Hauptgegenstand der Untersuchungen der englischen Naturforscher gewesen war, erklärte er alle Körper als zusammengesetzt aus Phlogiston und einem eigenen unverbrennlichen Radikal. So z. B. bestand nach ihm Schwefel aus Phlogiston und Schwefelsäure, und Eisen aus Phlogiston mit Eisenoxyd. Die Erscheinung des Feuers besteht, nach dieser Theorie, im Entweichen des Phlogistons, worauf das unverbrennliche Radikal zurückbleibt. Die Reduction eines Metalloxyds durch ein anderes Metall, oder durch einen brennbaren Körper, geschieht durch das Uebergehen des Phlogistons vom reducirenden zum reducirten Körper. Daher kamen die Benennungen der ältern Chemiker: Phlogisticiren und Dephlogisticiren. Dieses bedeutete Oxydiren, und jenes Reduciren. Stahl sah übrigens das Phlogiston als eine Erde an, und glaubte, dass es Schwere hätte***). Durch diese Hypothese liessen sich jetzt die Erscheinungen bei der Verbrennung mit einiger Wahrscheinlichkeit erklären, und Stahl wurde der Schöpfer einer chemischen Theorie, die sich etwas über ein halbes Jahrhundert erhielt, und welche, bei ihrem Fall, in den besten Chemikern des Zeitalters eifrige Vertheidiger fand. Diese Theorie erlitt jedoch mehrere Einschränkungen, und man sah das Phlogiston zuletzt sogar als den Grundstoff des Feuers an. Einer der älteren Chemiker Schwedens, J. G. Wallerius, suchte diesen Satz zu ver-

*) *Boyle's Works. Vol. III. pag.* 40.

**) *Becher's Physica subterranea. Lips.* 1703.

***) *Stahl's Chymia rationalis*, oder gründliche Einleitung zur Chemie. Leipzig. 1720.

theidigen*). Macquer sah Phlogiston als mit der Materie des Lichts identisch an, weil Salpetersäure, Goldoxyd und Silberoxyd vom Sonnenlichte reducirt werden**). Sie erlitt ausserdem viele, selbst ungereimte Veränderungen, welche nicht verdienen angeführt zu werden. Während dass sich diese Theorie über ganz Europa verbreitete und der Chemie eine wissenschaftliche Richtung gab, gründete ein schottischer Chemiker, Joseph Black, neue Ansichten durch die tiefsinnigsten Forschungen über die Wärme. Er hatte schon im Anfange des Jahrs 1750 die Kohlensäure entdeckt und den Unterschied zwischen ätzenden und milden Alkalien (wie man zu jener Zeit die kohlensauren nannte) gezeigt. Seine Versuche hatten ihn ebenfalls auf die Forschung nach der Ursache der verschiedenen Aggregationsformen der Körper geführt. Er entwickelte dabei die Lehre vom Wärmestoff im freien und gebundenen Zustande, die ich schon angeführt habe, und welche fast gänzlich sein Werk ist. Schon im Jahre 1763 las Black seine merkwürdige Arbeit in einer Gesellschaft von Gelehrten vor, und seine Lehre wurde mit jedem Jahre durch seine und Watt's gemeinschaftliche Arbeiten vermehrt und bestätigt. Black's Versuche hatten gezeigt, wie ein Gas, welches condensirt wird, Wärme entwickelt, und er hatte also eine der Wahrheiten, welche zur nachherigen Erklärung der Verbrennung nöthig war, an den Tag gelegt. Sein stiller und bescheidener Charakter hielt ihn in einem beschränkteren Wirkungskreise. Seine Entdeckungen wurden meistens in seinen Vorlesungen und im Umgange mit den Gelehrten, die ihn besuchten, mitgetheilt, und also sehr spät allgemein bekannt. Dieses geschah meistens dadurch, dass die Zuhörer seine Vorlesungen nachschrieben, und Abschriften dieser Hefte in den meisten Ländern sehr theuer verkauft wurden. Dieser Umstand führte viele sonst sehr verdiente Gelehrte in Versuchung, sich aus diesen Handschriften Black's Entdeckungen zuzueignen, was auch

---

*) *De materiali differentia luminis et ignis. in Disp. Acad. Fasc.* 1. *N. VIII. Holmiae et Lipsiae* 1780.

**) Maquer's chem. Wörterbuch, 1. Aufl. 2. Th. S. 354 und 3. Th. S. 77. u. f.

einige Zeit hindurch gelang *). Der Engländer Crawford hatte eine Menge sehr interessanter Versuche angestellt über die verschiedene specifische Wärme der Körper, und er glaubte durch diese Versuche ausgemittelt zu haben, dass die Verbrennung in einer Verbindung des Phlogistons mit der Luft bestehe, wobei die eigenthümliche Wärme der letztern vermindert werden sollte. Sie musste dann eine grössere oder geringere Menge Wärme freimachen, je nachdem der brennende Körper mehr oder weniger Phlogiston mitzutheilen hatte **). Schon im Jahre 1774 hatte Bayen, ein französischer Chemiker, die Bemerkung gemacht, dass Stahl's Lehre nicht auf das Quecksilber angewandt werden könne, dessen Kalk ohne Zusatz von Phlogiston reducirt werde, und dass die Verkalkung des Quecksilbers nicht von einem Verlust an Phlogiston, sondern von seiner Verbindung mit der Luft herrühre, deren Gewicht, zu dem des Quecksilbers gelegt, die Gewichtsvermehrung verursache, welche das Metall während der Verkalkung erhielt ***). Bayen's Versuche lenkten die Aufmerksamkeit Lavoisier's auf diesen Gegenstand, und schon in demselben Jahre stellte dieser seine ersten Versuche an, um die Einsaugung der Luft während der Verkalkung zu beweisen. Er liess Zinn in einem grossen und luftdicht verschlossenen gläsernen Kolben schmelzen, dessen Gewicht, so wie das des Zinns, er vorher genau bestimmt hatte. Nachdem das Zinn nach drei Stunden sich mit einer dicken Haut von Zinnasche überzogen hatte, liess er den Apparat abkühlen und wog ihn. Er hatte ganz das nämliche Gewicht wie vorher; aber als er geöffnet wurde, drang die Luft hinein und der Kolben wurde dadurch 10 Gran schwerer als vorher. Ungefähr um dieselbe Zeit hatten Priestley in England und Scheele in Schweden das Sauerstoffgas entdeckt. Scheele zeigte in einer Reihe von vortrefflichen Versuchen die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und erwies die Verschiedenheit des Stickstoffgases, des Sauerstoffgases und

*) Dr. Joseph Black's Vorlesungen über die Grundlehren der Chemie, herausgegeben von Dr. Joh. Robison. Uebersetzt von L. v. Crell. Hamburg 1804.

**) *Adair Crawford's Experiments and Observations on animal heat etc. London* 1788.

***) *Rozier's Journal de Physique.* 1774. *p.* 288. 295.

des kohlensauren Gases. Er nannte das erste *Aër mephiticus*, das zweite *Aër vitalis* und das letzte *Acidum aëreum*. Im Jahre 1777 gab er in Leipzig in deutscher Sprache seine vortreffliche Abhandlung vom Feuer und der Luft heraus, worin seine Versuche sämmtlich beschrieben waren. Er wagte darin auch eine Theorie von der Verbrennung aufzustellen. Er hatte durch Versuche gezeigt, dass Phosphor, welcher in Sauerstoffgas verbrennt, dieses Gas vollkommen aufnimmt, so dass das Gefäss, worin die Verbrennung geschah, luftleer geworden war, und, unter Wasser geöffnet, sich damit anfüllte. Da also das Gas verschwunden war, so glaubte Scheele, dass es sich mit Phlogiston verbunden hätte und in der Form von Licht und Wärme entwichen wäre, und er nahm an, dass die Erscheinung des Feuers eine Verbindung von Phlogiston mit Sauerstoffgas wäre, welches mit mehr Phlogiston Licht gäbe, und mit weniger Wärme erzeugte. Aber bei allen diesen Versuchen hatte Scheele den verbrannten Körper zu wiegen vernachlässigt. Wäre das nicht der Fall gewesen, so wäre Scheele gewiss der Urheber der Oxydationstheorie geworden. In demselben Jahre bewies Lavoisier, dass die Verbrennung in einem Einsaugen von Sauerstoffgas bestehe, und dass der Körper nach der Verbrennung so viel mehr wiege, als das verzehrte Sauerstoffgas an Gewicht betrug *). Im folgenden Jahre zeigte er, dass der Sauerstoff ein Bestandtheil aller Säuren sei, wesswegen er ihn Oxygène (d. h. Säureerzeuger) nannte. Danach veränderte er nun die Benennung: Feuerluft, Lebensluft in Gas Oxygène (Sauerstoffgas). Lavoisier's weit umfassender Geist gab der Chemie eine ganz neue Wendung. 1789 gab er seinen *Traité élémentaire de Chimie* heraus, worin die neue Lehre in ihrem ganzen vortrefflichen Zusammenhange dargestellt wurde. Einer der Umstände, wesswegen die Oxydationstheorie Gegner fand, war die Ungewissheit, woher das Licht bei der Verbrennung komme. Einige schlugen einen Mittelweg ein, und, indem sie die Oxydationstheorie annahmen, betrachteten sie den Lichtstoff als einen Bestandtheil der brennbaren Körper, und gaben ihm den

*) *Mémoire sur la Combustion en général, par A. L. Lavoisier*, in den *Mém. de l'acad. de sciences de Paris* 1777. *p.* 592. *u. f.*

Namen Brennbares, welches bei der Verbrennung sich mit dem Wärmestoffe des Sauerstoffgases verbinde und als Feuer entweiche. Einige, die gar nicht die Oxydation annehmen wollten, erklärten, dass das Phlogiston eine negative Schwere habe, d. h. sich vom Mittelpunkt der Erde zu entfernen strebe, wodurch es die Körper leichter mache, mit welchen es sich verbindet und sie mit ihrer ursprünglichen Schwere zurücklässt, wenn es wieder fortgeht. Wie man diese Erscheinungen nach den elektro-chemischen Ansichten erklärt, werde ich später auseinandersetzen.

Metalle und Schwefel.

Die Metalle verbinden sich leicht mit dem Schwefel. Der Vorgang bei dieser Vereinigung hat mit dem der Oxydation grosse Aehnlichkeit. Die Verbindungen des Schwefels mit den elektropositiven Metallen werden Schwefelmetalle oder Schwefelbasen genannt; die Verbindungen mit den elektronegativen Metallen dagegen, wenn sie in ihrer Zusammensetzung einer Säure des Metalls entsprechen, oder überhaupt sich mit Schwefelbasen verbinden können, nennt man Sulfide, wie schon beim Schwefel erwähnt wurde. Aehnlich den Metalloxyden, besitzen auch die Schwefelmetalle nicht mehr die ursprünglichen charakteristischen Eigenschaften des unverbundenen Metalles; sie unterscheiden sich aber von den oxydirten durch ihr Vermögen, die Elektricität zu leiten.

Die Schwefelmetalle zerfallen nach ihren äusseren Charakteren in zwei Gattungen, von welchen die eine undurchsichtig ist und einen bestimmt metallischen Glanz hat, wodurch die metallische Natur sogleich in die Augen fällt, wie z. B. Schwefeleisen, Schwefelblei, die andere dagegen den Metallglanz nicht hat, und dabei mehr oder weniger durchscheinend ist, wie z. B. Schwefelzink und Schwefelquecksilber. Es geschieht bisweilen, dass ein Metall auf einer Schwefelungsstufe zu der ersteren dieser Gattungen gehört, und auf einer andern zu der letztern, z. B. Schwefelzinn im Minimum und im Maximum. Man hat in der Mineralogie vorgeschlagen, die erste Klasse Kiese und die zweite Blenden zu nennen, weil das metallglänzende natürliche Schwefeleisen gewöhnlich Kies oder Schwefelkies genannt wird, hin-

gegen das durchsichtige Schwefelzink den Namen Blende erhalten hat. Diese Eintheilung ist aber nicht allgemein angenommen worden.

Die Metalle verbinden sich mit dem Schwefel gewöhnlich unter Feuererscheinung. Wird ein gepulvertes Metall mit Schwefel vermischt und das Gemenge zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so wird es im Augenblicke der Verbindung rothglühend. Schüttet man z. B. 3 Theile Kupferfeile, mit einem Theil gestossenem Schwefel vermischt, in eine unten zugeschmolzene gläserne Röhre oder in einen kleinen gläsernen Kolben, welcher über der Flamme eines Lichts erhitzt wird, so schmilzt der Schwefel zuerst, und in einigen Minuten geräth die Masse in Glühung. Erhitzt man Schwefel in einem gläsernen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe, bis dass der Kolben von einem gelben Gase (d. h. von Schwefelgas) angefüllt erscheint, und führt man nun einige sehr dünn ausgewalzte Kupferblätter hinein, so entzünden sich diese und brennen mit vielem Glanz. Der gasförmige Schwefel wird dabei eingesogen und das Produkt des Verbrennens ist Schwefelkupfer. Mit gleicher Erscheinung von Feuer brennen einige Metalle bei einer höheren Temperatur in Schwefelwasserstoffgas, es bildet sich Schwefelmetall, und reines Wasserstoffgas bleibt zurück. Besonders gelingt dieses mit dem Kalium. Verschiedene Metalle, welche zum Schwefel eine geringe Verwandtschaft haben, wie z. B. Platin, Palladium, Rhodium, zeigen keine Feuererscheinung, so lange das Gemenge mit der Luft in Berührung steht, aber im luftleeren Raum erhitzt, gerathen sie, nach Edmund Davy, in dem Augenblicke der Verbindung in lebhaftes Glühen.

Die meisten Metalle lassen sich mit dem Schwefel direct verbinden; mit einigen aber lässt es sich nicht bewerkstelligen, z. B. mit Zink und Gold. Man kann die meisten Schwefelmetalle auch so darstellen, dass man das oxydirte Metall mit einer hinlänglichen Menge Schwefel vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es entsteht schweflige Säure, die in Gasform entweicht und das Schwefelmetall bleibt zurück. Bei den Alkalien und den alkalischen Erden oxydirt sich der Schwefel zu Schwefelsäure, und man erhält ein Gemenge von Schwefelmetall mit einem schwefelsauren Salz. Mit eini-

gen Metallen, z. B. Mangan, Kobalt, Nickel, erhält man bestimmte Verbindungen von Metalloxyd mit Schwefelmetall. Die am schwierigsten sich mit Schwefel verbindenden Metalle kann man mit Leichtigkeit damit verbinden, wenn man ihre Oxyde mit kohlensaurem Kali oder Natron und Schwefel vermischt und das Gemenge in einem Porzellantiegel gelinde erhitzt, bis sich der Schwefel mit der Masse verbunden hat, welche ohne alles Kochen schmilzt. Man bedeckt dann den Tiegel mit seinem Deckel, und erhitzt ihn allmählig $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum vollen Rothglühen, worauf man die Masse erkalten lässt und mit Wasser auszieht, welches das Schwefelmetall meist in Gestalt eines glänzenden, krystallinischen Pulvers ungelöst zurücklässt. Der Verlauf dieser Operation ist, dass sich das Radikal des Alkali's in ein leicht schmelzbares Schwefelmetall verwandelt, das mit Schwefel übersättigt ist, welchen Schwefel es aber in strenger Glühhitze nicht fahren lässt. Wird das Oxyd in diesem Schwefelmetall erhitzt, so wird ein Theil des letzteren auf Kosten des Oxyds zu schwefelsaurem Alkali oxydirt, während sich das Metall des Oxyds mit einem Theile des Ueberschusses an Schwefel in dem alkalischen Schwefelmetalle verbindet. Auf diese Weise gelingt es, Chrom, Cerium, Uran u. a. mit Schwefel zu verbinden, welche sich nicht mit demselben vereinigen lassen, wenn ihre Oxyde mit Schwefel allein erhitzt werden. Die meisten elektronegativen Schwefelmetalle werden von dem alkalischen Schwefelmetall, und mit diesem auch in Wasser aufgelöst, wesshalb sich diese Methode nicht zur Hervorbringung derselben in isolirtem Zustande eignet. — Noch eine andere Art, Metalloxyde zu Schwefelmetallen zu reduciren, ist, dass man jene in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff erhitzt. (Siehe weiter unten die Darstellung von Schwefeltantal.) Auch kann man mit Kohle ein schwefelsaures Metallsalz reduciren; aber diess gelingt nicht mit den Salzen der schwächeren Basen.

Auf nassem Wege erhält man Schwefelmetalle, wenn man Metallauflösungen mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelalkali fällt, und es ist leicht, auf diese Art Schwefelungsstufen zu erhalten, die auf dem trockenen Wege gar nicht dargestellt werden können. Denn eben so wie die Metalle sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen ver-

binden, so giebt es auch mehrere Schwefelungsstufen, und die Metalle folgen dabei denselben Gesetzen, und gewöhnlich denselben Multipeln und denselben Verhältnissen, wie bei der Oxydation. Gewöhnlich kann man auf dem nassen Wege eben so viele Schwefelungsstufen eines Metalls hervorbringen, als es Oxyde hat, indem man diese Oxyde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, und der Schwefel verbindet sich mit dem Metall. Mit den verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums kann man bei mehreren Metallen noch höhere Schwefelungsstufen hervorbringen, wie ich diess bei dem Schwefelkalium zeigen werde. Gewöhnlich hat jedes Metall nur eine einzige Schwefelungsstufe, die in Destillirgefässen das Glühen aushält, ohne Schwefel zu verlieren, und diese entspricht dann bei den elektropositiven Metallen der Oxydationsstufe, welche die stärkste Base ist. Wird dieses Schwefelmetall mit Sauerstoff verbunden, bis dass es damit so weit gesättigt ist, dass der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, so entsteht dadurch ein neutrales schwefelsaures Salz. Wenn dieses Schwefelmetall zu denen gehört, welche das Wasser zerlegen können, und man es mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird Schwefelwasserstoffgas entbunden, ohne dass weder Schwefel noch Wasserstoffgas in Ueberschuss dabei zum Vorschein kommt. Mit den höheren Schwefelungsstufen tritt dieser Fall nicht ein, denn entweder wird Schwefel abgeschieden, oder sie werden von der Säure nicht angegriffen. In jedem Schwefelmetall ist das Metall mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als es Sauerstoff in der entsprechenden Oxydationsstufe aufnimmt. Dadurch kann man von der Zusammensetzung des Schwefelmetalls die des Oxyds berechnen, und umgekehrt. Zuweilen lässt sich ein Schwefelmetall mit dem reinen Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; dieses ist aber ein seltener Fall.

Was ich von den Verbindungen der Oxyde unter sich gesagt habe, gilt auch für die Schwefelverbindungen. Die elektropositiven Schwefelmetalle, die Schwefelbasen, verbinden sich mit den elektronegativen, den Sulfiden, zu eignen Salzen, die wir Schwefelsalze nennen und die ich

unter den Salzen beschreiben werde. Allein auch die Schwefelbasen treten unter einander auf mancherlei Weise in Verbindung; nur wenige dieser letzteren sind näher untersucht worden.

Ein Schwefelmetall kann auf dieselbe Art wie ein Oxyd reducirt werden, wenn man es in Berührung mit einem anderen Metall erhitzt, welches zum Schwefel grössere Verwandtschaft hat. Mehrere Schwefelmetalle lassen sich durch Wasserstoffgas reduciren, wenn man dabei verfährt, wie ich bei der Reduction der Oxyde angeführt habe. Es bildet sich Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, und das Metall bleibt rein zurück. Diese Art von Reduction ist jedoch bei Weitem nicht auf so viele Schwefelmetalle anwendbar, als sie mit Oxyden gelingt. Nach den Versuchen von H. Rose werden z. B. Schwefelantimon, Schwefelsilber und Schwefelwismuth leicht reducirt; aber Schwefelkupfer lässt sich schon nicht mehr durch Wasserstoffgas zersetzen, und folglich keine einzige Schwefelverbindung der übrigen Metalle, die grössere Verwandtschaft als das Kupfer haben. Die gewöhnliche Methode, die Schwefelmetalle zu reduciren, ist jedoch, das Schwefelmetall erst in Oxyd zu verwandeln, und dann das Oxyd zu reduciren, weil diess weit leichter vor sich geht. Die Operation, wodurch ein Schwefelmetall in Metalloxyd umgewandelt wird, nennt man Abschwefeln oder Rösten. Das gepulverte Schwefelmetall wird unter häufigem Umrühren in der Luft gelinde geglüht. Man muss sich wohl hüten, dass es nicht schmilzt, und wenn dieses geschehen sollte, muss das Geschmolzene herausgenommen und wiederum gepulvert werden. Die grösste Menge des Schwefels entweicht dann als schwefligsaures Gas, und das Metall bleibt im Maximum oxydirt zurück. Man sollte nicht erwarten, dass das Metall bei der Gegenwart des Schwefels die höchste Oxydationsstufe erreichen sollte; wir werden aber weiter unten sehen, dass gerade dieses der Fall ist, wenn zusammengesetzte brennbare Körper dem Feuer ausgesetzt werden. Ein Theil des Schwefels wird gewöhnlich beim Rösten in Säure verwandelt und vom Oxyd zurückgehalten, welche aber von den schwächeren basischen Oxyden durch vermehrte Hitze verjagt werden kann. Nach Berthier's Versuchen giebt es ausserdem für die Schwefelmetalle eine

ganz eigne Reductionsmethode, die auch im Grossen anwendbar ist. Sie besteht darin, dass man das Schwefelmetall mit Alkali oder einer alkalischen Erde zusammenschmilzt. Der Schwefel wirkt dabei auf die Sauerstoffbase auf die Weise, dass schwefelsaures Alkali und eine Doppelverbindung vom Schwefelmetall mit Schwefelalkali entsteht, die mit dem überschüssig zugesetzten Alkali zusammenschmilzt. Zugleich wird dabei ein bedeutender Antheil des Metalles aus dem Schwefelmetalle reducirt erhalten. Wird nachher die geschmolzene Schwefelverbindung für sich gelinde geröstet, so oxydirt sich vorzugsweise der Schwefel des Schwefelmetalls zu Schwefelsäure, um das überschüssige Alkali zu sättigen, und dabei wird der Rest vom Metalle reducirt. Bei den mit schwächeren Verwandtschaften begabten Metallen kann das Alkali im kohlensauren Zustande angewandt werden; bei Metallen mit stärkeren Verwandtschaften dagegen, wie z. B. Zink, hat man kohlensäurefreies Alkali oder kohlensaures, gemengt mit Kohlenpulver, zuzusetzen. Zuweilen lässt sich durch Zusatz einer gewissen geringen Menge von Eisen zu der ersten Schmelzung der ganze Metallgehalt ausfällen. Auch kann man durch einen genau abgepassten Zusatz von Salpeter zu einem Schwefelmetalle im Schmelzen den Schwefel allein oxydiren und so das Metall reducirt erhalten.

Ein Schwefelmetall kann sich zuweilen mit dem Oxyd des nämlichen Metalls verbinden. Man kannte schon lange eine solche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Arfwedson hat aber neuerlich mehrere derselben entdeckt und gezeigt, dass diese Verbindungen am leichtesten entstehen, wenn man schwefelsaure Metallsalze in einer Röhre glüht, durch welche man Wasserstoffgas streichen lässt. Es werden Wasser und schweflige Säure entbunden, und in der neuen Verbindung befindet sich das Metall zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Arfwedson nennt diese Verbindungen Oxysulphureta, Oxysulfüre. Solche Verbindungen hat Arfwedson bei dem Mangan, dem Zink und dem Kobalt entdeckt. Vermuthlich lassen sie sich bei den meisten Metallen darstellen, obgleich die Darstellungsmethoden sehr verschieden und von einander abweichend sein können.

Metalle und Salzbilder.

Die Metalle verbinden sich mit den Salzbildern und daraus entstehen eigene Verbindungen, die Haloïdsalze, die ich unter den Salzen beschreiben werde. Diese Verbindungen werden am leichtesten dadurch erhalten, dass man die Oxyde der Metalle mit den Wasserstoffsäuren der Salzbilder zusammenbringt. Auch entstehen viele, wenn man Metalloxyd-Salze durch alkalische Haloïdsalze zersetzt.

Metalle und Phosphor.

Die Metalle verbinden sich auch mit dem Phosphor und bilden damit die Phosphormetalle; es ist aber im Allgemeinen nicht so leicht, diese Verbindungen zu bewerkstelligen. Die Methoden, welche man dazu anwendet, sind folgende: *a*) Man lässt in einem passenden Apparat Phosphor auf das glühende oder geschmolzene Metall fallen, wobei ein Theil des Phosphors verbrennt, indem ein anderer Theil davon sich mit dem Metall verbindet. *b*) Glasige Phosphorsäure, oder auch saure phosphorsaure Kalkerde, wird mit dem zerkleinerten Metalle und mit Kohlenpulver gemengt, und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel einer höheren Temperatur ausgesetzt. *c*) Man mischt das phosphorsaure Salz des Metalls, das man mit Phosphor verbinden will, mit Kohlenpulver, und erhitzt das Gemenge. In beiden Fällen erhält man auf dem Boden des Tiegels eine geschmolzene Masse von Phosphormetall. Auf dem nassen Wege können nur wenige Phosphormetalle erhalten werden, weil der Phosphor eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Wasserstoff hat, und daher, wenn man eine Metallauflösung mit Phosphorwasserstoffgas niederschlägt, entweder nur Metall oder ein unbestimmtes Gemenge von diesem mit Phosphormetall niederfällt. Wir können den Phosphor nicht mit den Metallen nach den nämlichen Verhältnissen verbinden, welche für Sauerstoff und Schwefel stattfinden, sondern die Metalle nehmen den Phosphor in weit geringeren Verhältnissen auf. Wenige dieser Verbindungen sind mit Genauigkeit analysirt; die wir kennen, sind aber so zusammengesetzt, dass, wenn sie oxydirt werden, irgend ein basisches phosphorsaures Salz daraus entsteht. Daher kommt es, dass, wenn man ein neutrales phosphorsaures Metallsalz mit

Kohle zu Phosphormetall reducirt, ein bedeutender Theil des Phosphors sich verflüchtigt. Darauf gründet sich die Bereitung des Phosphors aus phosphorsaurem Blei und Kohlenpulver. Einige Metalle verbinden sich mit dem Phosphor unter Feuererscheinung. Das Kalium brennt lebhaft, wenn es in Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird, und das Produkt dieser Verbrennung ist Phosphorkalium.

Metalle und Kohlenstoff.

Die mit Kohle verbundenen Metalle werden Kohlen-Metalle genannt. Die meisten Metalle nehmen bei der Reduction oder beim Zusammenschmelzen mit Kohle von derselben auf; aber die geringe Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu den brennbaren Körpern bewirkt, dass sie dabei nur sehr wenig davon aufnehmen. Dieser Kohlengehalt ist oft bei demselben Metall verschieden; er vermindert die Geschmeidigkeit des Metalls; zuweilen vernichtet er dieselbe sogar. Unter den Kohlenmetallen sind die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, welche Gusseisen und Stahl genannt werden, die merkwürdigsten. Man glaubte lange, dass der Kohlenstoff keine der Zusammensetzung der kohlensauren Salze proportionale Verbindungen eingehe. Spätere Untersuchungen aber haben gezeigt, dass solche Verbindungen wirklich stattfinden, obgleich man sie nicht auf directem Wege hervorbringen kann. Wenn z. B. die Verbindungen des Cyans (oder des Kohlenstickstoffs) mit den Metallen einer höheren Temperatur in Destillirgefässen ausgesetzt werden, so geht der Stickstoff als Gas fort und das Kohlenmetall bleibt als schwarzes Pulver zurück. Ausserdem geben die meisten Metallsalze, die eine vegetabilische Säure enthalten, durch trockene Destillation Kohlenmetalle, in welchen die Metalle in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit der Kohle verbunden sind.

Metalle und Wasserstoff.

Die Verbindungen der elektropositiven Metalle mit Wasserstoff werden Wasserstoffmetalle (Hydrüre) genannt. Nur ein einziges der Art ist bekannt, das Wasserstoffkalium. Von Wasserstoff-Verbindungen der elektronegativen Metalle kennen wir dagegen vier, nämlich ein pulverförmiges Was-

serstoffarsenik und den gasförmigen Arsenikwasserstoff; die beiden anderen, nämlich das Tellur- und das Selen-Wasserstoffgas, gehören zu den Wasserstoffsäuren, und ihre systematische Benennung ist Wasserstofftellurid und Wasserstoffselenid.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Verbindungen der Metalle unter sich sind von zweierlei Art: Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen und blosse Zusammenschmelzungen oder sogenannte Legirungen.

Jene scheinen zwischen den meisten Metallen stattzufinden, obgleich wir noch nicht immer Mittel gefunden haben, bei ihrer Bildung das von dem einen Metall überschüssig Zugesetzte abzuscheiden. Diejenigen Metalle, welche Säuren hervorbringen, haben eine grosse Neigung, sich mit den Metallen, welche Basen bilden, in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, und dieses Streben zur Verbindung verhält sich gewöhnlich wie die Stärke der Säure und der Base, die von den verbundenen Metallen hervorgebracht werden können. Doch erleidet diese letztere Regel manche Ausnahme. Daher geben Selen, Arsenik, Antimon, Tellur etc. Verbindungen mit den übrigen Metallen, die den Schwefelmetallen und den Phosphormetallen ähnlich sind, und welche wir oft in der Natur hervorgebracht und selbst mit Schwefelmetallen verbunden antreffen. Diese Verbindungen werden dann Selenmetalle, Arsenikmetalle, Antimonmetalle etc. genannt, auf die Art, dass der Name des elektronegativen Metalls immer vorangesetzt wird. Die meisten dieser Verbindungen geschehen nach den nämlichen Gesetzen und nach den nämlichen Proportionen, die für den Sauerstoff und den Schwefel geltend sind; wenn sie daher oxydirt werden, so entstehen daraus neutrale selensaure, arseniksaure, antimonsaure etc. Salze. Nicht selten verbinden sich elektropositive Metalle unter einander, und können durch Krystallisation abgesondert werden. In diesem Falle findet man gewöhnlich, dass die beiden verbundenen Metalle, wenn sie oxydirt werden, die nämliche Menge Sauerstoff aufnehmen, oder auch, wenn die Metalle in der elektrischen Reihe weiter von einander entfernt stehen, nimmt das eine Metall doppelt so viel Sauerstoff als das an-

dere auf. — Bei allen diesen chemischen Verbindungen entsteht eine erhöhte Temperatur. Platin, in dünnen Blättchen mit Zinn zusammengeschmolzen, giebt eine ausserordentliche Hitze, welche die bei den meisten Oxydationen übertrifft. Wenn man auf einmal geschmolzenes Kupfer mit geschmolzenem Zink in dem Verhältniss, worin sie Messing ausmachen, zusammenmischt, so erhitzen sie sich so stark, dass ein Theil der Mischung umhergeschleudert wird. Um so viel wie möglich die Verbindungen der Metalle nach bestimmten Verhältnissen rein zu erhalten, bedienen mir uns entweder der Krystallisationsfähigkeit der Verbindung, oder in einigen Fällen der grösseren Flüchtigkeit oder Schmelzbarkeit des einen Bestandtheils, welchen man dann im Ueberschuss zusetzt. Die Natur stellt im Mineralreich einige dieser Verbindungen dar, z. B. von Silber und Quecksilber, von Silber und Gold, von Tellur mit Gold, Silber und Blei u. m.

Bei dem blossen Zusammenschmelzen der Metalle, werden sie ungefähr wie Alkohol und Wasser, oder wie Wachs und Talg vermengt, und erstarren nachher zusammen. Rudberg schmolz Zinn und Blei in mehreren Verhältnissen zusammen, und beobachtete, indem er in das schmelzende Gemisch ein Thermometer einsenkte, die Schnelligkeit, womit das Gemisch erkaltete. Es ergab sich, dass, nachdem das Thermometer ein Stück gesunken war, es alsdann eine gewisse Zeit lang stationär blieb, wiewohl das Metall nicht sichtlich zu erstarren angefangen hatte. Darauf fing es wieder an zu sinken, und wurde dann zum zweiten Mal stationär, als die ganze Masse erstarrte. Dieses Verhalten zeigt, dass zwischen den Metallen bestimmte Verbindungen stattfinden; denn der erste stationäre Punkt entstand dadurch, dass eine weniger leicht schmelzbare Verbindung zwischen den Metallen sich ausschied und seine gebundene Wärme in dem noch flüssigen Theil in Freiheit setzte. Die Verbindung, die zuletzt erstarrte, bestand wieder aus einer anderen bestimmten Verbindung. In welchem Verhältniss auch Zinn und Blei zusammengeschmolzen werden, so bleibt doch, wie Rudberg fand, die leichter schmelzbare Verbindung immer dieselbe; sie erstarrt unveränderlich bei + 187° und besteht aus 1 Atom Blei und 3 Atomen Zinn. Dagegen variirt aber, nach ungleichen Mischungs-Verhältnissen, sowohl die Zusammensetzung

setzung der zuerst sich ausscheidenden Verbindung, als die Temperatur, wobei das Thermometer zum ersten Mal stationär wird. Ein ganz analoges Verhältniss fand Rudberg zwischen Zink und Zinn, Wismuth und Zinn, Blei und Wismuth, aber mit anderen Erstarrungspunkten, jedoch stets so, dass, in welcher Proportion die Metalle auch gemischt wurden, stets eine und dieselbe leichter schmelzbare Verbindung zuletzt erstarrte. Hieraus geht also hervor, dass, wenn die Metalle zusammengeschmolzen werden und zusammen erstarren, eine oder mehrere Verbindungen in bestimmten Verhältnissen entstehen, von denen die eine die schwerschmelzbarste und die andere die leichtschmelzbarste ist, welche von den beiden Metallen gebildet werden können. L. F. und A. F. Svanberg, welche Rudberg's Versuche fortsetzten und auf drei Metalle ausdehnten, nämlich Zink, Zinn und Blei, fanden ganz dasselbe Verhalten bei den drei Metallen. In welchem Verhältniss sie auch gemischt wurden, so war der letzte Erstarrungspunkt stets derselbe, nämlich + 168°, und gehörte einer Verbindung von 1 Atom Zink, 2 At. Blei und 9 At. Zinn an, welche man zusammengesetzt betrachten kann aus 1 At. Zinkzinn (in welchem 1 At. Zink verbunden ist mit 3 At. Zinn) und 2 At. Bleizinn (in welchem jedes Atom Blei ebenfalls mit 3 At. Zinn verbunden ist). Diese Verbindung kann, wenn Zn Zink, Pb Blei und Sn Zinn bedeutet, mit $Zn\,Sn^3 + 2\,Pb\,Sn^3$ ausgedrückt werden, und ist ähnlich einem Salz, worin das Zinn einen Basenbilder (Amphigenstoff), das Zink das Radikal der Base, und das Blei das Radikal der Säure vorstellt. Das Angeführte zeigt genügend, dass sich die Metalle unter einander nach denselben Gesetzen und Verhältnissen vereinigen, welche ihre Verbindungen mit den Metalloïden bestimmen.

Wenn die zusammengeschmolzenen Metalle bei einer sehr verschiedenen Temperatur fest werden, so kann man das leichtflüssigere, nach dem Erstarren des schwerer schmelzbaren Metalles, abfliessen lassen; diese Operation wird zuweilen im Grossen zur Scheidung von gemischten Metallen angewandt, und wird Saigern oder Saigerung genannt.

Bei der Vereinigung der Metalle unter einander findet, gleich wie bei der der meisten anderen Körper, zuweilen eine Volumen-Verminderung statt, so dass das specifische

Gewicht der Verbindung grösser ist, als das der verbundenen Metalle, und zuweilen eine Ausdehnung, so dass das specifische Gewicht der Verbindung geringer wird, ohne dass es hierfür ein Gesetz giebt, und ohne dass sich mit Sicherheit sagen lässt, dass der Verwandtschaftsgrad zwischen den verbundenen Körpern ihre kleinsten Theilchen um so mehr einander nähere, je grösser er ist. Davon rühren die vielen scheinbaren Anomalien her, die man in dem eigenthümlichen Gewicht der Metallmischungen gefunden hat. Gellert und Kraft haben eine grosse Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt. Sie fanden, dass folgende Metalle sich beim Zusammenschmelzen verdichten: Gold mit Silber, Blei, Wismuth und Zink; Silber mit Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Zink und Antimon; Kupfer mit Zinn, Zink und Antimon; Blei mit Zink, Wismuth und Antimon; Quecksilber mit Zinn und Blei; Wismuth mit Antimon. Dagegen fanden sie, dass bei folgenden Mischungen das Volumen durch's Zusammenschmelzen vergrössert worden war: Gold mit Kupfer, Eisen und Zinn; Platin mit Kupfer; Eisen mit Antimon, Wismuth und Zink; Kupfer mit Blei; Zinn mit Zink, Blei und Antimon; Zink mit Antimon; Quecksilber mit Wismuth; Kupfer und Wismuth behalten beim Zusammenschmelzen ihre Dichtigkeit unverändert.

Die Metallmischungen nehmen gewöhnlich an Zähigkeit zu, und übertreffen darin die einzelnen Metalle, woraus sie bestehen. So z. B. ist eine Mischung von 12 Theilen Blei mit einem Theile Zink doppelt so zähe als Zink. Sie sind auch beinahe ohne Ausnahme leichtflüssiger, und werden daher zum Löthen angewandt. Die zu diesem Endzweck bereiteten Metallmischungen werden Loth genannt. Gold wird z. B. mit einer Mischung von Gold und etwas Silber oder Kupfer gelöthet; Silber mit einer von Silber und Kupfer oder Messing; Kupfer mit Messing u. s. w.

Die Metallmischungen oxydiren sich leichter als die reinen Metalle, und oft bis zum Maximum. Die Ursache dazu muss dann in der vermehrten Verwandtschaft zum Sauerstoff gesucht werden, welche durch das Bestreben des einen Oxyds, sich mit dem andern zu verbinden, entsteht. Eine bis zum Glühen erhitzte Mischung von Zinn und Blei entzündet sich und fährt nachher fort, von selbst zu brennen, ungefähr wie

ein schlechter Torf. Ein Amalgam von Kalium und Quecksilber giebt unter gewissen Umständen Kali und rothes Quecksilberoxyd.

Die Methoden, die Metalllegirungen zu zerlegen und die Metalle daraus zu trennen, sind vielfältig. Ich werde bei jedem Metalle, so wie bei der allgemeinen Beschreibung der chemischen Analyse, die Trennungsmethoden angeben.

Vorkommen der Metalle in der Natur, ihre Gewinnung aus ihren Erzen und Prüfung der Erze auf ihren Metallgehalt.

Die Metalle kommen unter der Oberfläche der Erde in Gebirgen, seltner in Erdlagern oder im Sande der Flüsse oder am Boden der Seen, vor. Wenn ein Metall in reiner metallischer Form vorkommt, wird es gediegen genannt. Dieses Vorkommen ist jedoch selten, gewöhnlich sind die Metalle durch Sauerstoff, Schwefel oder Arsenik, wie man sagt, vererzt. Zuweilen kommen sie als Salze vor. Die metallhaltigen Mineralien werden Erze genannt. Sie liegen entweder in eigenen Lagern oder in Gängen in den Gebirgen, besonders von den älteren Formationen, wo sie von der Hauptmasse des eigentlichen Felsens abgesondert und mit beinahe allen möglichen Mineralien vermengt sind. Das in dem Erzgange herrschende Mineral wird Gangart (Matrix) des Erzes genannt. Die Menge des Erzes ist darin auf verschiedenen Punkten verschieden. Wenn die Erze auf Gängen vorkommen, so ist ihre Menge noch abwechselnder als in den Lagern, und es zeigen sich dabei sehr sonderbare Umstände, deren Erwähnung aber hier nicht an ihrer Stelle wäre.

Die Metalle werden aus den Erzen durch verschiedene Prozesse rein und in metallischer Form erhalten. Im Allgemeinen besteht das Verfahren in Folgendem: Wenn das Erz nicht rein vorkommt, muss die Matrix abgeschieden werden, um das Ausschmelzen des Metalls nicht unnöthigerweise zu erschweren. Das Erz wird zerschlagen und dann weiter gepulvert oder gepocht, was durch eigene Pochwerke verrichtet wird. Um die Erze der seltener vorkommenden Metalle von der Gangart zu scheiden, bedient man sich nachher des Schlämmens oder Waschens, indem man mit Wasser die Theile des leichtern Gesteins abspült, wobei das schwerere

Erz zurückbleibt. Einige Erze, welche Schwefel- oder Arsenikmetalle enthalten, die nicht bedeutend schwerer sind als die Gangart, und daher nicht ohne grossen Verlust gewaschen werden können, pflegt man mit Zusatz von leicht schmelzbaren Steinarten zu schmelzen, wobei die Bergart in Schlacke verwandelt wird, und sich vom geschmolzenen Schwefelmetalle abscheidet, welches letztere am Boden des Ofens unter der Schlacke sich ansammelt. Nachdem nun das Erz so viel wie möglich vom Gestein befreit worden ist, sucht man Schwefel und Arsenik dadurch abzuscheiden, dass man es lange röstet und am Ende der Operation eine sehr hohe Temperatur giebt. Der Schwefel und das Arsenik gehen dabei grösstentheils als schweflige und arsenige Säure fort, und das Metall bleibt oxydirt zurück. Man muss bei der Röstung eine allmählig verstärkte Hitze geben, damit das Erz nicht schmilzt, und bei einigen Erzen muss die Operation wiederholt werden. Die Röstung geschieht entweder in eigenen Oefen oder in Haufen, welche man auf einer Unterlage von Brennholz im Freien aufthürmt.

Das geröstete Erz wird in eigends dazu gebauten Oefen reducirt. In diesen wird es, mit sogenannten Flüssen oder Zuschlägen gemengt, schichtweise mit Kohlen aufgesetzt. Die Flüsse dienen dabei zur Beförderung der Schmelzbarkeit der noch anhängenden Antheile vom Gestein und zur Auflösung des oxydirten Eisens, welches alle Erze, zuweilen in grosser Menge, enthalten. Die Flüsse bilden dabei ein eigenes, undurchsichtiges, leichtflüssiges Glas, welches man Schlacke nennt. Die Hitze wird in diesen Oefen entweder durch Luftzüge oder durch Gebläse verstärkt. Das Metalloxyd wird nun von der Kohle reducirt, indem sich Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas bilden, von welchen ersteres an der Mündung des Ofens mit einer grossen blaurothen Flamme brennt. Das reducirte Metall, welches sich am Boden des Ofens unter der Schlacke sammelt, ist selten rein, sondern enthält Beimischungen von anderen Metallen, selbst auch von Kohlenstoff, welchen es aus den Kohlen im Reductionsaugenblick aufgenommen hat. Es wird im Ofen vor Oxydirung geschützt, indem die geschmolzene Schlacke seine Oberfläche bedeckt. Der Ofen ist so eingerichtet, dass man Schlacke und Metall,

jedes für sich, auslassen kann, in dem Maasse, als sie sich ansammeln.

Die Reinigung des erhaltenen Metalls ist für jedes verschieden; ich werde sie bei jedem einzelnen Metalle abhandeln. Einige Metalle haben nicht alle hier angedeuteten Prozesse nöthig, andere verlangen darin Abänderungen.

Die Kunst, im Kleinen den Metallgehalt und die Verhältnisse eines Erzes bei seiner Bearbeitung im Grossen auszumitteln, wird Probirkunst genannt. Man theilt sie in Probiren auf trockenem und auf nassem Wege ein. Letztere, die eigentlich eine Art von chemischer Analyse eines Erzes ist, werde ich bei der chemischen Analyse beschreiben. Das Probiren auf trockenem Wege ist weniger genau, aber doch ein zum Endzweck hinlänglicher Prozess, wobei man im Kleinen die Operationen nachmacht, welche im Grossen mit dem Erze vorgenommen werden. Man nimmt die Probe hierzu nach den äusseren Merkmalen, so viel es möglich ist, von einem mittelhaltigen Erze, oder von mehreren Stellen desselben Haufens, und mischt es genau. Es wird darauf zerstossen, gewogen und das Gestein in einem passenden Gefäss abgeschlämmt. Das Erz wird nun getrocknet und wiederum gewogen; der Verlust ist abgeschlämmtes Gestein. Nun wird das Erz unter stetem Umrühren auf einer kleinen flachen Schale geröstet, was man gewöhnlich in einem Muffelofen vornimmt, um der Luft freien Zugang zu lassen, ohne dass Staub und Asche hineinfallen können. Anfangs bedeckt man die kleine Schale oder den Scherben, damit nichts durch Verknistern, bei der ersten Einwirkung der Hitze, verloren geht. Die Röstung wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsveränderung dabei zu bemerken ist. Man bemerkt den Röstungsverlust, und mischt dann das geröstete Erz mit Kohlenpulver und einem Fluss, wonach es in einem Tiegel in der dazu erforderlichen Hitze reducirt wird. Als Fluss bedient man sich am liebsten eines kohlehaltigen Alkali's, welches man erhält, wenn 2 Theile roher Weinstein mit 1 Theil Salpeter gemischt und abgebrannt werden. Diese Masse wird schwarzer Fluss genannt, und gewöhnlich bei der Probe mit etwas Kochsalz versetzt, um ihn leichtflüssiger zu machen. Das Kali trägt hier zur Reduction hauptsächlich dadurch bei, dass ein Theil Kalium in Dampfgestalt sich entbindet und die Theile des Oxyds reducirt, die durch Mangel

an vollkommener Berührung mit der Kohle sonst unverändert geblieben wären. Ist die Probe gehörig gemacht, so steht der Fluss nach der Abkühlung mit ebener Oberfläche, und am Boden liegt ein einziges Metallkorn, welches vom Fluss gereinigt und gewogen wird. Es versteht sich, dass man zu diesen Proben eine gute und empfindliche Wage nöthig hat. Die dazu gebräuchlichen Gewichte sind in Centner, Pfund und Loth getheilt, wobei das Centnergewicht $\frac{1}{4}$ eines gewöhnlichen Loths gleich kommt. Eine Regel, die bei diesen Proben nie ausser Acht gelassen werden muss, ist, dasselbe Erz zwei Proben zu unterwerfen. Treffen sie zusammen, so sind sie richtig, widrigenfalls muss die Probe wiederholt werden, um zu finden, welche von beiden die richtigere ist.

Sind die Metalle einfach?

Es bleibt noch die Frage übrig: sind die Metalle einfache Körper oder sind sie zusammengesetzt? Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse erlaubt wohl nicht die bestimmte Beantwortung dieser Frage, und wir können darüber nur Vermuthungen aufstellen. Einer der Körper, welchen ich zu den Metallen rechne, das Ammonium, ist offenbar aus Stickstoff und Wasserstoff zusammengesetzt und seine Metallisirung, durch die Einwirkung der Elektricität, scheint anzudeuten, dass ein zusammengesetztes Metall keinen ungereimten Begriff in sich schliesst. Das Ammonium verhält sich als zusammengesetztes Metall zu den einfachen Metallen, wie sich Cyan als ein zusammengesetzter Salzbilder zu den einfachen, Chlor, Brom etc., verhält. Die Umstände, welche die Einfachheit der andern Metalle zweifelhaft machen, sind ihre vermeintliche Entstehung in der organischen Natur aus Materialien, worin sie, so viel wir bisher haben erfahren können, nicht enthalten sind.

Mehrere Naturforscher, wie Schrader, Braconnot, Greiff, haben Samen, z. B. von Kresse, in verschiedene Pulver, in Schwefelblumen, reine Kieselsäure, Bleioxyd, Bleischrot u. m. a., deren Zusammensetzung wir als richtig bekannt ansehen, gesäet. Die keimenden Samen wurden mit destillirtem Wasser begossen; die Pflanzen kamen fort, und als sie von Zeit zu Zeit abgeschnitten wurden, sammelte

man eine grössere Menge des Gewächses, welches getrocknet und zu Asche verbrannt wurde. Aus einer einzigen Drachme dieser Samen entstanden Gewächse, bei deren Verbrennung mehrere Drachmen Asche zurückblieben. Diese Asche enthielt die nämlichen alkalischen, erdigen und salzigen Bestandtheile, die man in der Asche derselben Pflanze findet, wenn sie auf dem freien Felde wächst; z. B. Kieselsäure, Thonerde, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde, schwefelsaures und kohlensaures Kali, Eisenoxyd. Da diese sich weder in dem Pulver, welches der Pflanze als Boden diente, noch im Wasser, noch, so viel wir bisher wissen, in der Luft fanden, so bleibt uns kein anderer Ausweg übrig, ihre Anwesenheit in der Pflanze zu erklären, als dass sie, während des Vegetationsprozesses, aus den Stoffen, von welchen die Pflanze umgeben war, d. h. von der Luft, vom Wasser und von dem als Boden dienenden pulverförmigen Körper, herrühren. Da wir aber die Zusammensetzung dieser Stoffe zu kennen glauben, so scheint es, als sei man dadurch zur Vermuthung berechtigt, dass die in der Asche gefundenen verschiedenen Körper, d. h. Kali, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, aus gemeinschaftlichen Grundstoffen zusammengesetzt worden seien. Ich muss jedoch erinnern, dass wir eine solche Vermuthung nicht als eine bewiesene Wahrheit ansehen dürfen.

I. Abtheilung.

Elektropositive Metalle, deren Oxyde die Alkalien und Erden bilden.

Vor Abhandlung der einzelnen dieser metallischen Körper will ich einige allgemeine Begriffe über die sogenannten Alkalien und Erden mittheilen, wodurch das Studium derselben erleichtert wird.

Die meisten dieser Körper haben in einem so ausgezeichneten Grade die den Salzbasen eigenthümlichen Eigenschaften, dass wir sie als die Prototypen von dem betrachten können, was wir unter dem Worte basisch verstehen. Noch ehe ihre Zusammensetzung bekannt war, und so lange man sie für einfache Körper hielt, wurden sie von den Chemikern in drei Klassen eingetheilt, nämlich in Alkalien, in alkalische Erden, und in eigentliche Erden. Einige Chemiker verschmelzen die beiden ersteren unter dem gemeinschaftlichen Namen Alkali. Wir behalten indess diese Eintheilung bei.

a) *Alkalien* giebt es 4, nämlich Kali, Natron, Lithion und Ammoniak. Letzteres wird auch flüchtiges Alkali genannt, im Gegensatz mit den anderen, welche feuerfeste oder fixe heissen. Das Ammoniak ist ausserdem auf eine andere Art als die übrigen Alkalien zusammengesetzt, wie ich bei Beschreibung dieses Alkali's ausführlicher auseinandersetzen werde. Es hat in allen seinen Eigenschaften eine so ausgemachte Aehnlichkeit mit den Alkalien, dass es nur unter diesen aufgestellt werden kann. — Die Alkalien wurden vormals sehr oft Laugensalze genannt, weil Kali und Natron aus der Asche von Pflanzen erhalten werden, und die Auflösung von Asche in Wasser im gewöhnlichen Leben Lauge genannt wird.

b) *Alkalischer Erden* giebt es ebenfalls 4: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde. Sie unterscheiden sich von den Alkalien durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser in reinem Zustande, und durch die Unauflöslichkeit ihrer neutralen kohlensauren Salze.

c) *Eigentlicher Erden* giebt es 5, nämlich Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde und Thorerde. Ehemals rechnete man dazu auch die Kieselerde, welche wir schon unter dem Namen Kieselsäure kennen gelernt haben.

Die Alkalien und alkalischen Erden zeichnen sich durch verschiedene Charaktere einer höheren basischen Natur aus, welche den übrigen Salzbasen nicht zukommen. Diese sind:

1) Ein eigenthümlicher Geschmack, der sogenannte Laugengeschmack, welcher in mehr oder weniger hohem Grade von der Eigenschaft begleitet ist, thierische Materien, und selbst die lebende Haut aufzulösen und zu zerstören. Sie besitzen diese nur in reinem Zustande, und haben davon in diesem Zustande die Bezeichnung kaustisch (ätzend) erhalten. Diese Benennung wird sehr oft gebraucht, und man will mit derselben vorzüglich andeuten, dass das Alkali oder die Erde frei von aller Art Verbindung mit Säuren ist. Im Gegensatz von kaustischem Alkali sagte man ehemals mildes Alkali von den kohlensauren Salzen, welche zwar den Laugengeschmack, aber nicht die ätzende Eigenschaft haben. Die Abscheidung der Kohlensäure auf eine solche Art, dass das Alkali mit keiner andern Säure statt ihrer verbunden wird, nennt man Kausticiren.

Das Ammoniak hat einen eigenthümlichen Geruch. Die fixen Alkalien dagegen sind geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur der Luft. Aber kochendheisse, concentrirte Auflösungen derselben, so wie die Dämpfe, welche sich entwickeln, wenn sich kaustische alkalische Erden mit Wasser erhitzen, haben einen schwachen, aber charakteristischen, und bei allen gleichen Geruch. Kommt irgend eine organische Materie hinzu, so wird dieser Geruch stärker und etwas verändert. Er ist dann derjenige, welchen man Laugengeruch nennt.

2) Die Eigenschaft, verschiedene blaue oder rothe Pflanzenfarben grün zu färben, z. B. den Farbestoff von Veilchen, von Rothkohl, von rothen Rosen u. a. m.; verschiedene rothe Farben in Blau umzuändern, wie das durch eine Säure geröthete Lackmus, Fernambuk; und endlich verschiedene gelbe Farben braun zu färben, wie Curcumä, Rhabarber, Brasilienholz. Bleioxyd und seine basischen Salze theilen mit ihnen diese Eigenschaft in geringem Grade.

Einige der Alkalien, die alkalischen Erden und die Thonerde bilden, in Verbindung mit Kieselsäure, und weniger häufig mit Kohlensäure oder Schwefelsäure, die Hauptmasse unseres Erdballes, so weit wir bis jetzt im Stande gewesen sind, die Beschaffenheit der festen äusseren Rinde desselben zu erforschen.

Da die Alkalien und Erden lange vor Entdeckung ihrer metallischen Radikale bekannt waren und Namen erhalten hatten, so leitete man die Namen der letzteren von den lateinischen Namen des Alkali's oder der Erde ab, welchen man die Endigung *ium* anhing. Einige Chemiker haben geglaubt, man müsse, um recht consequent zu sein, die alten Namen der Alkalien und Erden nach dem neuen Namen des Metalles auf die Art ändern, dass man statt Kali Kaliumoxyd, statt Kalkerde Calciumoxyd sagen solle; indess kann man dabei argwöhnen, dass hierbei weniger ein Bestreben nach strenger Consequenz zum Grunde liege, als vielmehr die Sucht, in Ermangelung anderer Mittel, durch neue Wörter Aufsehen zu erregen. Es wäre gewiss ebenfalls prinzipgemäss, Wasserstoffoxyd statt Wasser zu sagen; so weit indessen hat es keiner versucht, diese unnütze Consequenz zu treiben. Dass die Alkalien und Erden ihre Namen behalten, halte ich, noch ausserdem, dass sie wohl bekannt, kürzer und keiner Zweideutigkeit unterworfen sind, auch desshalb für ganz recht, weil sie, ihren Eigenschaften nach, von den Oxyden der übrigen Metalle bestimmt charakterisirte Körper bilden, und die meisten von ihnen bei der theoretischen und praktischen Abhandlung der Chemie eine grössere Rolle spielen, als die Metalle und Metalloxyde der andern Abtheilungen.

1. Kalium (*Potassium*).

Humphry Davy, dessen grosse Verdienste um die Fortschritte der Chemie ich mehr als einmal Gelegenheit hatte anzuführen, entdeckte zu Ende des Jahres 1807, dass, wenn mit etwas Wasser angefeuchtetes Kalihydrat auf ein Platinblech gelegt wird, welches in leitender Verbindung mit dem positiven Pol einer wenigstens 150paarigen, kräftigen elektrischen Säule, mit Platten von 4 bis 5 Zoll Durchmesser, steht, und vom negativen Pol ein Platindrath auf das

Kali geführt wird, man um die Spitze dieses Drathes eine Menge kleiner, Quecksilber ähnlicher Metallkugeln sich bilden sieht, welche sich mitunter entzünden und verbrennen. Diese kleinen Kugeln sind das metallische Radikal des Kali's, das Kalium.

Leichter und in grösserer Menge wird es auch mit ganz gewöhnlichen elektrischen Säulen erhalten, wenn man Quecksilber als negativen Leiter anwendet, und dasselbe mit einer sehr concentrirten Lauge von kaustischem Kali übergiesst, worin sich noch einige Stücke ungelöstes Kali befinden. Die chemische Verwandtschaft des Kaliums zum Quecksilber wirkt hierbei so kräftig, dass das erstere abgeschieden wird, selbst bei Säulen von 20 Plattenpaaren, von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser. Das Quecksilber wird allmählig schwerflüssiger, und man entdeckt kleine, sich bildende Metall-Krystalle, wie es scheint, von cubischer Gestalt, welche eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Kalium sind. Der positive Leiter muss das Gold oder Platin sein, um vom Alkali nicht aufgelöst zu werden. Diese Methode hat jedoch den Uebelstand, dass das Radikal des Kali's nicht rein erhalten, sondern mit Quecksilber verbunden wird, welche Verbindung wir Amalgam nennen, und welche, selbst wenn sie fest ist, nur eine sehr geringe Menge Kalium enthält.

Grössere Mengen Kalium erhält man, ohne Einwirkung von Elektricität, wenn Kalihydrat in starker Weissglühhitze mit Eisen zusammengeschmolzen wird. Diese Methode ist von Gay-Lussac und Thénard aufgefunden worden.

Thénard beschreibt diese Operation folgendermaassen: Man nimmt ein Flintenrohr, welches inwendig rein gescheuert, und dann wohl getrocknet wird. Hierauf wird es zuerst bei C′ (Taf. III. Fig. 11.), und dann bei B′ zum Glühen erhitzt, um es auf die Art krümmen zu können, wie die Figur zeigt*). Hierauf überzieht man dasselbe aussen von B″ bis C″ mit einem Lutum aus 5 Theilen Sand und 1 Theil feuerfestem Thon, ungefähr $\frac{3}{4}$ Zoll dick. Man lässt diesen Be-

*) Dieses kann auch kalt geschehen, wenn man den Flintenlauf mit geschmolzenem Blei vollgiesst, und ihn dann, nachdem es fest geworden ist, vorsichtig mittelst eines Holzstabes biegt, worauf das Blei ausgeschmolzen wird.

schlag im Schatten in 5 bis 6 Tagen trocknen, und wenn er Risse bekommen hat, so füllt man sie mit neuem Lutum aus. Zuletzt lässt man ihn in der Sonne oder in der Wärme trocknen. Hierauf füllt man das Rohr von C′ bis B′ mit Eisendrehspänen oder mit spiralförmig gewundenem Stahldrath, in Stücken von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge, legt dann dasselbe, wie man auf Taf. III. Fig. 12. sieht, in einen Ofen oder eine Esse, worin es mit Ziegelsteinstücken und solchem Thonlutum befestigt wird, woraus der Beschlag besteht. Nun füllt man es von B′ bis A′ mit kleinen Stücken von Kalihydrat an. In die obere Oeffnung A des Flintenlaufes passt man eine abwärts gebogene Glasröhre, deren Oeffnung durch ein daruntergestelltes kleines Gefäss mit Quecksilber, M, verschlossen wird. An die untere Oeffnung passt man eine kleine Vorlage von Kupfer an, GG′HH′, Fig. 12., welche aus zwei Stücken besteht, die in einander eingeschmirgelt sind und mit Leichtigkeit von einander genommen werden können. Diese Vorlage wird auf eine Unterlage L gestellt, und ihre dem Rohre zugewandte Oeffnung GG′ umschliesst die Mündung der Röhre D luftdicht, während die andere Oeffnung HH′ mit einem Korke verschlossen wird, durch welchen eine nach unten gebogene Glasröhre I geht. An A′B′ vom Flintenlaufe hängt man ein halbcylindrisch gebogenes Drathgitter E′, in einem Abstande von ungefähr 1 Zoll unter dem Flintenrohre, auf. Der Ofen muss so beschaffen sein, dass er entweder eine Düse vom Blasebalg unter dem Gitter (was in der Figur, zur Vermeidung von Undeutlichkeit, nicht bemerkt ist), oder zwei solche auf den entgegengesetzten Seiten des Ofens, gerade in der Mitte des lutirten Theiles des Flintenrohres, aufnimmt. Es versteht sich, dass diese beiden von einem Blasebalge ausgehen.

Man feuert nun mit einem Gemenge von glühenden und kalten Kohlen, womit der Ofen gefüllt wird. Bei B′ bringt man nasse Tücher an, um zu verhindern, dass das Rohr daselbst so heiss werde, dass das Kalihydrat zu schmelzen anfängt. Sobald der Flintenlauf voll aufglüht, fängt man mit dem Blasebalg zu blasen an, und unterhält das Feuer so, dass die Hitze so stark wie möglich werde. Man nimmt dann die nassen Tücher von B′ weg und schmilzt das Hydrat in B′B″ dadurch, dass man in das darunter hängende Gitter

allmählig mehr und mehr glühende Kohlen legt. Das Hydrat schmilzt nun, fliesst nach B hinunter, und kommt daselbst mit dem stark erhitzten Eisen in Berührung, welches sich einem Theile nach auf Kosten des Wassers im Hydrate und einem Theile nach auf Kosten des Kali's oxydirt, wodurch zugleich Wasserstoffgas und Dämpfe von Kalium gebildet werden, welche durch die untere Oeffnung des Rohres in die Kupfer-Vorlage geführt werden. Das Kalium wird sowohl in dem unteren Theile CD des Flintenrohrs, aus welchem es geschmolzen in die Vorlage ausfliesst, als auch in letzterer selbst condensirt. Das Wasserstoffgas entweicht durch die Röhre I. Bisweilen ist es rauchicht durch nicht condensirtes Kalium, und dann entzündet es sich bisweilen an der Luft. Die Ursache, warum das Eisen das Kalium reducirt, scheint die zu sein, dass sich eine Verbindung von Kali mit Eisenoxydul erzeugt, zu dessen Bildung das Wasser des Hydrats keine hinreichende Menge Sauerstoff liefern kann, und wozu also auch ein Theil des Kali's den seinigen abgeben muss. Man muss desshalb zu dieser Operation ein solches Hydrat anwenden, welches kurz zuvor in einem wohlbedeckten Tiegel in glühendem Fluss geschmolzen worden war, weil eine sehr geringe Menge Wasser, welche durch's Glühen verjagt werden konnte, hinreichend ist, alle Reduction von Kalium zu verhindern, so dass man nur Wasserstoffgas erhält.

Um diese Operation leiten zu können, muss man beständig auf die Gasentwickelung aufmerksam sein. Ist das Gas rauchicht, so wird zu viel Hydrat auf einmal hinunter geschmolzen, und dann geht die Operation zu heftig. Fängt die Gasentwickelung an, sehr langsam zu werden, welches man leicht erkennt, wenn die Oeffnung der Röhre I unter Steinöl getaucht wird, so ist das Hydrat von $B'B''$ weggeschmolzen; man legt dann unter $B''B'''$ glühende Kohlen und fährt fort. Die Operation ist beendigt, wenn die Hitze endlich von B''' bis A' gewirkt hat, das Hydrat auch von da abgeflossen ist und die Gasentwickelung in Folge davon aufgehört hat. Man verschliesst dann mit einen passenden Kork und Lutum die Oeffnung A und I, nimmt den Flintenlauf aus dem Feuer und lässt ihn erkalten. Man findet dann alles Kalium in der Vorlage $GG'HH'$ angesammelt. Man

nimmt GG′ und HH′ auseinander, und nimmt das Kalium mittelst eines gebogenen, zuvor in destillirtes Steinöl getauchten, Eisenstabes heraus, worauf es auf die Art, wie ich unten angeben werde, aufbewahrt wird.

Bei dieser Operation geschieht es bisweilen, dass die Gasentwickelung durch I aufhört und dafür oben durch die Röhre A stattfindet. Diess zeigt an, dass der Apparat auf dem anderen Wege verstopft ist, welches daher rührt, dass die Hitze so schwach war, dass unzersetztes Kalihydrat durch das Eisen hindurchfloss und erstarrte. Man legt dann um den Theil C″ vom Flintenrohre etwas Feuer, um das Hydrat zu schmelzen; glückt diess aber nicht, so muss die Operation abgebrochen werden. Eben so ereignet es sich bisweilen, dass sich durch keine der Röhren Gas entwickelt; dann ist der Beschlag geschmolzen oder abgesprungen, und das Flintenrohr, welches in unmittelbarer Berührung mit Kohle zu Gusseisen schmilzt, hat ein Loch bekommen, so dass sowohl Kalium als Wasserstoffgas auf diesem Wege entweichen. Die Operation muss dann abgebrochen werden und ist nun völlig verunglückt.

Man erhält auf diese Art ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Hydrats an Kalium. Das Uebrige, welches ungefähr $\frac{2}{3}$ vom ganzen Kalium-Gehalte beträgt, bleibt in Verbindung mit dem Eisenoxydul. Diese Verbindung sitzt in dem Flintenlaufe fest an und lässt sich nur mit Schwierigkeit herausarbeiten, weil sie vom Wasser gar nicht oder nur sehr schwierig aufgelöst und angegriffen wird. Ihre chemische Natur ist noch nicht so ausgemittelt worden, wie sie es verdiente, und sie scheint eine bestimmte chemische Verbindung von Eisenoxydul mit Kali in einem solchen Verhältnisse zu sein, dass das Eisenoxydul 2mal so viel Sauerstoff wie das Kali enthält. Hieraus muss auch folgen, dass nur $\frac{1}{3}$ von dem im Hydrate enthaltenen Kalium reducirt werden kann, welches 23 Procent vom Gewichte des Hydrats beträgt. Man muss bei diesem Versuche das Eisen im Ueberschuss, und davon wenigstens 3mal so viel als Hydrat anwenden. Um aller üblen Wirkung von Oxyd auf der inneren Seite des Rohres und auf dem eingelegten Eisen zuvorzukommen, kann man, nachdem das Rohr zum Glühen erhitzt ist, Wasserstoffgas hindurchstreichen lassen, welches zuvor durch

eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre gegangen ist, und dann das Hydrat einbringen, nachdem man in der Röhre I kein Wasser mehr sich absetzen sieht. Das Wasserstoffgas reducirt dann alles Eisenoxyd zu metallischem Eisen, und das dadurch gebildete Wasser wird durch das Wasserstoffgas weggeführt.

Eine andere Methode ist von Curaudeau erfunden worden. Man bringt in einen, an dem einen Ende verschlossenen Pistolenlauf, nachdem er zuvor mit einem feuerfesten Beschlag versehen ist, mit Kohle und etwas Oel vermischtes gewöhnliches kohlensaures Kali oder solches kohlehaltiges, kohlensaures Kali, welches durch Glühen von Weinstein erhalten wird, und erhitzt dann das Rohr in einer Schmiedeesse bis zum Weissglühen und bis sich in demselben lebhaft grüne Dämpfe zu zeigen anfangen. Man führt dann polirte Eisenstäbe hinein, bis in einen Abstand von einigen Linien von der glühenden Masse, hält sie einige Augenblicke darin und zieht sie dann schnell heraus, worauf man sie mit kleinen Kugeln von ansublimirtem Kalium besetzt findet, welche dann sogleich unter Steinöl abgestrichen werden. Auf diese Weise gewinnt man aber nur sehr wenig Kalium.

Brunner hat hierauf diese Methode so verbessert, dass man sich derselben mit geringeren Kosten zur Gewinnung von grösseren Mengen Kaliums, als durch die vorher erwähnte Methode mit Eisen erhalten wird, bedienen kann. Man bringt in eine Retorte von Schmiedeeisen verkohlten Weinstein (ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und durch die Zerstörung der Weinsäure entstandener Kohle), vermischt mit $\frac{1}{14}$ vom Gewichte des Weinsteins Holzkohle, um durch letztere zu verhindern, dass die Masse in Fluss komme, in welchem Falle sie leicht übersteigt, in dem Halse der Retorte erstarrt und ihn so verstopft. Die Retorte wird dann in einem guten Zugofen zum Glühen gebracht, und die Mündung des fast senkrecht stehenden Retortenhalses unter Steinöl in ein passendes Gefäss geführt. Es entwickelt sich dabei eine grosse Menge Gas, und zugleich setzt sich Kalium im Retortenhalse ab oder tropft in das Steinöl herunter. Nach Brunner's Angabe giebt der Weinstein auf diese Art 3 Procent seines Gewichtes Kalium.

Am besten bedient man sich zu dieser Operation solcher Gefässe von Schmiedeeisen, in welchen das Quecksilber in Handel kommt, welche man zuvor wohl durchglühen muss, um alles noch darin versteckte Quecksilber auszujagen, da sich dieses oft nur dadurch vollkommen wegschaffen lässt, dass man seine Dämpfe mittelst eines Handblasebalgs aus dem glühenden Gefässe austreibt. Man füllt dasselbe dann mit einer Masse, welche durch Verkohlen von rohem Weinstein oder durch Abbrennen eines Gemenges von 2 bis 3 Th. rohem Weinstein und 1 Th. Salpeter erhalten wird, und welcher man noch $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts Kohlenpulver zusetzt. Die Oeffnung des eisernen Gefässes ist mit Schraubengängen versehen, zu welchen man entsprechende an dem einen Ende eines 6 — 8 Zoll langen Stückes Flintenlauf schneiden lässt, welches dann das Ableitungsrohr bildet; es ist jedoch nicht nothwendig, dass dasselbe auf diese Art eingeschraubt sei, es ist schon hinreichend, dasselbe durch Einschmirgeln wohl einzupassen. Das Gefäss wird dann, mit dem hintersten Ende auf einem unterstehenden Steine ruhend, ganz horizontal in einen Windofen gelegt, so wie es auf Taf. III. Fig. 13. angedeutet ist, wo A das mit der Kali-Masse gefüllte Eisengefäss, und B die Unterlage von einem feuerfesten Backstein ist, wovon ersteres getragen wird; auch ist es sehr vortheilhaft, wenn man durch ein, zwischen dem Boden des Gefässes und der Ofenmauer angebrachtes Stück Mauerstein, das Gefäss so befestigen kann, dass es während der Operation nicht so leicht aus seiner Lage gebracht werden kann. Sobald alle Feuchtigkeit ausgetrieben und die Masse in schwaches Glühen gekommen ist, schraubt man das Rohr C an, für welches im Ofen eine passende Oeffnung gelassen ist. Sollte die Schraube nicht ohnehin luftdicht schliessen, so bestreicht man sie aussen mit etwas Thonkitt. Das Leitungsrohr C darf nicht länger sein, als nöthig ist, um durch die Wand des Ofens zu gehen, und um dann in die Mündung einer Vorlage einzupassen *). Sobald

*) Es ist nothwendig, dass, gerade damit das Rohr so kurz als möglich sei, hier die Wand des Ofens dünner als anderswo gemacht werde, welches man am besten dadurch bewirkt, dass man in diese vordere Wand des Ofens ein Stück dickes Eisenblech oder ein Stück eines grossen Graphittiegels einsetzt.

bald sich aus der im Gefässe glühenden Masse grüne Dämpfe zu entwickeln anfangen, so ist diess ein Zeichen, dass die Reduction anfängt, und nun legt man eine Vorlage, Fig. 14., an, welche aus zwei Theilen besteht und aus Kupferblech verfertigt ist. D ist der obere Theil, ein dünnes Parallelepipedum von ungefähr 10 Zoll Höhe und 5 — 6 Zoll Breite in der einen, und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll Breite in der anderen Richtung, und unten offen. Zunächst an der einen Seite, a, ist es inwendig durch eine Scheidewand bis $\frac{2}{3}$ seiner Höhe in zwei Abtheilungen getheilt, womit bezweckt wird, den Weg des Gases zu verlängern und dasselbe abwärts zu leiten. Auf jeder seiner schmäleren gegenüberstehenden Seiten hat es oben eine kurze offene Röhre, von welcher die eine d bestimmt ist, die Mündung des Rohres vom Reductionsgefässe aufzunehmen, und also genau danach gemacht sein muss. In die andere wird ein Kork gesteckt, durch welchen ein dünner Eisenstab e e geht, für welchen ebenfalls ein Loch in der Scheidewand b b in der Vorlage vorhanden ist; der Zweck dieses Eisenstabes ist, in das Ableitungsrohr eingebracht zu werden, um dasselbe offen zu erhalten. Fig. 15. zeigt dasselbe parallelepipedische Gefäss, von der schmäleren Seite gesehen, um zu zeigen, wie durch eine in die breitere Seite desselben eingelöthete kleine Röhre g dem Gase ein Ausweg gelassen ist. In diese Röhre wird nämlich durch einen Kork eine etwas weite, nach unten gebogene, Glasröhre angebracht, so dass sie nach Willkühr in ein mit Steinöl gefülltes Gefäss G getaucht werden kann. E ist ein anderes parallelepipedisches Gefäss von Kupferblech, in welches D genau hineinpasst, so dass es bis auf den Boden hineingeschoben werden kann. In dieses Gefäss giesst man einige Zoll hoch Steinöl. Die Fuge bei d wird mit Leinölkitt dicht gemacht, welchen Kitt man ebenfalls in die Fuge zwischen D und E streichen kann, um zu verhindern, dass hier Wasser hinein-, oder Steinöl heraustrete. E wird in ein anderes Gefäss F gestellt, gefüllt mit kaltem Wasser, welches öfter erneuert oder durch Eis abgekühlt wird. Fig. 15. zeigt den zusammengesetzten Apparat von der vordern Seite, und Fig. 13. von daneben angesehen. Auch bei dieser Operation muss man auf die Gasentwickelung aufmerksam sein, denn so wie sie aufhört, ist diess ein Beweis, dass sich das Rohr

vom Reductionsgefäss verstopft. Um dasselbe zu öffnen, hat man den Eisenstab c e, welcher sich an dem in dem Apparate befindlichen Ende mit einem ordentlichen Bohrer mit scharfen Kanten endigt, so dass man damit, sobald die Gasentwickelung abzunehmen anfängt, in die Röhre hineinbohren kann. Man muss dabei auf dem Eisenstabe ein Zeichen haben, um zu wissen, wie weit die Spitze in den Apparat hineinreicht.

Der chemische Prozess, wodurch das Kali bei dieser Operation reducirt wird, ist sehr complicirt und noch nicht hinreichend ausgemittelt. Der geringste Theil Kalium wird metallisch hergestellt, ein nicht unbedeutender Theil davon wird in eine schwarze, unschmelzbare Masse verwandelt, welche zugleich mit dem Kalium übergeht und die Ursache der festen Verstopfung in dem Rohre ist. Ihre Menge ist nicht bei jeder Operation gleich gross, und sie scheint sich mit der Menge des zugesetzten Kohlenpulvers zu verändern. Hat der Eisenstab keine schneidenden Bohrkanten am Ende, so verstopft sich das Rohr bald vollkommen. Man muss dann das Feuer wegnehmen, wozu man den Ofen so eingerichtet hat, dass die den Rost bildenden Eisenstäbe schnell und auf einmal weggenommen werden können, mit Ausnahme der beiden mittleren, auf welchen der Apparat ruht. Die Kohlen fallen dann auf einmal hinunter in den Aschenraum. Sobald das Gefäss etwas abgekühlt ist, wird die Vorlage weggenommen und das Rohr mit einem starken, in Steinöl getauchten Bohrer ausgebohrt. Man muss sich hüten, bei diesem Ausbohren keine Feuchtigkeit zu der Masse kommen zu lassen, wodurch bisweilen sehr starke Explosionen entstehen, welche einen Theil der brennenden Masse umherwerfen, und selbst den Bohrer aus der Hand des Bohrenden schleudern können, welcher sich dabei leicht die Hände verbrennt. Ist das Rohr geöffnet, so setzt man den Rost wieder ein, kittet die Vorlage an und setzt die Operation wieder fort.

Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, ohne dass das Rohr verstopft ist, so ist die Operation beendigt. Das Reductionsgefäss ist dann leer, oder enthält nur einen Ueberschuss von Kohle oder von kohlensaurem Kali, nebst solchen Salzen, welche in diesem Falle nicht verändert werden, wie Schwefelkalium, Cyankalium und Chlorkalium. In der Vor-

lage im Steinöl liegt das Kalium angesammelt. War die Operation gut gegangen, so ist das meiste metallisch, in bleigrauen, grösseren und kleineren Kugeln und rundlichen Massen. Zwischen diesen liegt eine zum Theil pulverige, zum Theil in Massen zusammengebackene, durch das Ausbohren des verstopften Rohres herausgebrachte Materie.

Das meiste Kalium aus dem Weinstein und dem Salpeter entweicht mit dem Gase in einer noch nicht bekannten Verbindung. Diese gasförmige Verbindung brennt mit einer weissen, mit Roth gemischten Flamme von wiedererzeugtem Kali. Aus dem Gase setzt sich eine weisse, graue oder bisweilen schwarze Materie ab, welche an der Luft grün wird und sich entzündet, mit Wasser aber sich roth färbt, und deren ich später ausführlicher erwähnen werde. Dass diese Operation dessen ungeachtet so vortheilhaft ist, kommt daher, dass das Material so wenig kostet, und dass sie so sehr im Grossen ausgeführt werden kann, dass man auf einmal 4 bis 5 Unzen Kalium erhalten kann.

Das so dargestellte Kalium hält indess chemisch gebundene Kohle, wovon es durch Destillation entweder aus einer Eisenretorte oder, in Ermangelung derselben, aus einer Glas- oder Porzellanretorte befreit werden muss. Die Oeffnung des Retortenhalses taucht unter Steinöl, so dass das überdestillirende Kalium, ohne die Luft zu berühren, sogleich in dasselbe hineinfalle. Destillirt man in Glas, so geht immer etwas Kalium zuletzt verloren, weil die Retorte keine solche Hitze aushält, welche zur Austreibung der letzten Antheile nöthig ist. In der Retorte bleibt eine schwarze, aus Kalium haltender Kohle bestehende Masse zurück. Auch jene schwarze, spröde Masse, womit sich das Rohr verstopft, und welche sich bisweilen auch in der Vorlage, ohne alles reine Kalium, in grosser Menge vorfindet, liefert durch Destillation eine bedeutende Menge Kalium.

Das Kalium ist dem Ansehen nach dem Quecksilber nicht unähnlich. Bei + 15° ist es halbflüssig, bei + 40° ist es noch flüssiger, und bei + 55° ist es völlig fliessend, so dass mehrere einzelne geschmolzene Kugeln sich zu einer grösseren vereinigen. Bei + 10° ist es geschmeidig und hat den Glanz von polirtem Silber, bei 0° ist es spröde und hat krystallinischen

Bruch. Bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur fängt es an zu kochen, verflüchtigt sich, indem es sich in ein schön grünes Gas verwandelt, welches sich an kalte Körper wieder in Tropfen condensirt. Das specifische Gewicht des reinsten Kaliums ist bei + 15° = 0,865.

In der Luft wird es allmählig ohne Feuererscheinung oxydirt. Bis zu einer, zur Verflüchtigung hinlänglichen Temperatur erhitzt, entzündet es sich und brennt mit grosser Heftigkeit. Es lässt sich auch durch den elektrischen Funken entzünden. Es hat von allen bekannten Körpern die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff, und es ist daher auch schwer aufzubewahren, ohne eine Oxydation zu erleiden. Bei erhöhter Temperatur reducirt es alle bekannte oxydirte Körper. Hinlänglich erhitzt, entzündet es sich und brennt in allen sauerstoffhaltigen Gasarten, wie z. B. im Stickoxydgas, Stickoxydulgas, kohlensauren Gas, Kohlenoxydgas u. s. w. Auch in Schwefelwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, Chlorwasserstoffgas u. a. kann es entzündet werden und brennen. Die gewöhnlichste Art, Kalium aufzubewahren, ist, dasselbe in verstopften Flaschen unter Steinöl zu legen *). Diese Art von Aufbewahrung hat die Unbequemlichkeit, dass es nachher schwer hält, das Kalium vom Oele zu befreien. Es hält sich indess darin sehr wohl, und ich besitze Stücke, welche seit 8 Jahren auf diese Weise aufbewahrt sind. Das Oel verdickt sich und bildet mit dem, bei dem öftern Oeffnen der Flasche durch den Sauerstoff der Luft gebildeten Kali eine braune, seifenartige Masse, welche das Metall umgiebt.

Wird Kalium in Wasserstoffgas erhitzt, so vermindert sich des letzteren Volumen, es erhält die Eigenschaft, so lange es noch warm ist, sich an der Luft zu entzünden; bei der Abkühlung aber condensirt sich das Kalium wieder und das Gas entzündet sich nicht mehr. Das Kalium scheint also nicht chemisch mit dem Wasserstoff verbunden zu sein, wie

*) Wenn das Kalium auf der Oberfläche sehr unrein ist, so bringt man es in eine weite, unten ausgezogene und verstopfte, mit Steinöl gefüllte Röhre, welche dann bis + 60° erhitzt wird; man öffnet nun die Spitze unter Steinöl und presst mit einem passenden, aus trockenem, in Steinöl getauchtem Werg verfertigten Stempel das Kalium in warmes Steinöl aus.

mehrere Chemiker anzunehmen scheinen. Gay-Lussac und Thénard geben an, dass Kalium, bis zu einer gewissen, noch nicht zur Glühhitze reichenden Temperatur in Wasserstoffgas erhitzt, dieses absorbire, und sich in eine graue, pulverige Masse verwandele, welche, wenn sie mit Quecksilber vermischt wird, das Wasserstoffgas entweichen lässt, während sich das Kalium amalgamirt, und welche, in Wasser geworfen, $\frac{1}{4}$ mehr Wasserstoffgas ausgiebt, als Kalium, welches kein Wasserstoffgas absorbirt hat. Sie entzündet sich sowohl in Sauerstoffgas als in der Luft.

Kommt Kalium mit Wasser in Berührung, so entzündet es sich und brennt mit rothem Feuer. Wird Kalium auf Wasser geworfen, so fährt es darauf als rothe Feuerkugel umher und hinterlässt, beim Verlöschen der Flamme, eine kleine, klare Kugel, welche mit prasselndem Geräusche verschwindet. Diese ist geschmolzenes Kali, welches durch die bei der Verbindung mit Wasser entwickelte Hitze eine kleine Explosion bewirkt. Wird Kalium auf Eis geworfen, so entzündet es sich ebenfalls und fährt dabei hin und her. Auf einem mit Rhabarber oder Curcumä bestrichenen feuchten Papiere geschieht dasselbe, und der Weg der Kugel wird zufolge der Reaction des Alkali's durch einen braunen Strich bezeichnet. Die Flamme bei dieser Verbrennung ist fast nur allein Wasserstoffgas, indem das Kalium auf Kosten des Wassers verbrennt.

Wirft man Kalium auf Quecksilber, dessen Oberfläche feucht, z. B. angehaucht, ist, so zieht sich der feuchte Beschlag sogleich zurück, und das Quecksilber wird in weitem Abstande vom Kalium rein. Dieses wird in einer drehenden Bewegung unaufhörlich auf der Oberfläche des Metalles herumgeführt und ohne Feuererscheinung in Kalihydrat verwandelt. Je kleiner die Kugel wird, um so mehr geht die Anlaufung auf dem Quecksilber zurück, so dass es sich zuletzt innerhalb eines sehr kleinen Kreises bewegt, und in dem Augenblick, als die letzte Spur von Kalium verschwindet, ist die Oberfläche des Quecksilbers mit einer dünnen Lage von Kalihydrat überzogen, in Wasser gelöst, welches es aus der Luft angezogen hat. Die Bewegung des Kaliums scheint eine Folge der Oxydation durch die Feuchtigkeit zu sein.

Das Atom des Kaliums wiegt 489,916 und wird durch K vorgestellt.

Das Kalium hat 3 Oxyde, das Suboxyd, das Alkali und das Superoxyd.

1) *Kaliumsuboxyd* wird erhalten, wenn Kalium in Luft erhitzt wird, welche nicht Sauerstoff genug enthält, um es in Kali zu verwandeln, oder wenn 1 Th. Kalium mit $1\frac{1}{5}$ Kalihydrat in einer Temperatur erhitzt wird, welche nicht $+ 300^{o}$ übersteigen darf. Auch erhält man es mit Kiesel vermischt, wenn Kalium in Glasgefässen erhitzt wird, wobei die Bestandtheile des Glases, das Kali und die Kieselsäure, zersetzt werden. So lange das Suboxyd heiss ist, hat es eine graurothe Farbe, nach dem Erkalten aber ist es grau. An der Luft erhitzt, entzündet es sich leicht, oft schon bei $+ 20^{o}$ bis 25°, und immer unter der Glühhitze, und verbrennt zu Kaliumsuperoxyd. Es oxydirt sich auf Kosten von Wasser ohne Feuer mit Wasserstoffgas-Entwickelung zu Kali. Im luftleeren Raum auf Platin oder Eisen erhitzt, wird es in der Weissglühhitze in sich verflüchtigendes Kalium und in zurückbleibendes Kali zersetzt. Seine genaue Zusammensetzung ist noch nicht ausgemittelt, aber man vermuthet, dass das Kalium darin mit halb so viel Sauerstoff wie im Kali verbunden ist. In diesem Falle besteht es aus 2 Atomen Kalium und 1 At. Sauerstoff, K^2O oder $\dot{K}$.

2) *Das Alkali Kali.* Es kommt in der Natur vor, theils als Bestandtheil von Mineralien und theils in organischen Körpern. Es ist in den allgemeinsten aller Mineralien, im Feldspath und im Glimmer, enthalten, von welchen ersterer $\frac{1}{6}$ seines Gewichts Kali, und letzterer verschieden, gewöhnlich gegen $\frac{1}{12}$, davon enthält. Die gewöhnlichste Art, dasselbe zu erhalten, ist indess aus der Asche von Pflanzen, z. B. aus der Asche derjenigen, welche in unseren Feuerstätten verbrannt werden, aus welcher es im Grossen bereitet wird, und unter dem Namen Pottasche in Handel kommt. Daher rührt es, dass man in Frankreich und England das reine Alkali *Pottasse* und das Metall *Pottassium* nennt. Der Name Kali, dessen wir uns bedienen, ist arabisch und wurde von den arabischen Gelehrten so wie jetzt, mit seinem definitiven Artikel *al* (*al Kali*)

für alle Alkalien gebraucht, welche sie indess für einen und denselben Körper hielten. Wir haben das Wort Kali gewählt, um einen besonderen Namen für das reine Alkali zu haben, und um dasselbe nicht durch den Namen Pottasche, welcher eine Zeit lang gebraucht wurde, mit der Handelswaare Pottasche zu verwechseln. Man nannte das Kali auch ehemals vegetabilisches Laugensalz, *Alkali vegetabile*, aber nachdem Klaproth dasselbe in Mineralien entdeckt hatte, fand man bald, dass dasselbe allgemeiner im Mineralreiche vorkomme, als Natron, welches damals Mineralaugensalz, *Alkali minerale*, genannt wurde, und seitdem hat man diesen Namen gänzlich verworfen.

Das Kali kommt so selten frei von aller Verbindung vor, dass es schwer ist, sich dasselbe rein zu verschaffen. Die gewöhnlichste Gestalt, unter welcher wir es kennen, ist das Hydrat, in welchem es also schon mit Wasser verbunden ist.

Wasserfreies Kali kann nur durch Verbrennung von Kalium in einer solchen Menge trockenen Sauerstoffgases erhalten werden, als zur Bildung des Alkali's erforderlich ist. Zu wenig oder zu viel Sauerstoffgas veranlasst die Entstehung von Suboxyd oder von Superoxyd. Es kann auch erhalten werden, wenn 1 Th. Kalium mit 1,4 Th. Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei das Wasser des Hydrats zersetzt, Wasserstoffgas entwickelt und 2,3 Th. wasserfreies Kali gebildet wird. Dasselbe ist weiss, etwas in's Graue ziehend, es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Die geschmolzene Masse ist hart, von muschligem Bruche und von grösserem specifischen Gewichte, als das Hydrat. Es verbindet sich mit Wasser mit der äussersten Heftigkeit, und waren beide in richtigem Verhältnisse angewandt, so geräth dabei das neugebildete Hydrat in glühenden Fluss. Das Kali besteht aus 83,05 Kalium und 16,95 Sauerstoff, d. h. 100 Th. Kalium nehmen 20,409 Th. Sauerstoff auf. Diess beträgt 1 Atom Kalium und 1 At. Sauerstoff, K, und sein Atom wiegt 589,916.

Das Kalihydrat wird in allen Fällen erhalten, wo man sich Kali durch Abscheidung aus anderen Verbindungen zu verschaffen versucht. Ich will hier in der Kürze durchgehen,

wie dasselbe, von dem ersten Material, dem Holze, an, gewonnen wird.

Man erhält das Kali aus der Asche der meisten Pflanzen, durch Auslaugen mit Wasser. In mehreren holzreichen Ländern, wie in Schweden, Polen, Russland und Nordamerika, wird es fabrikmässig bereitet. Man verbrennt eine grosse Portion Holz zu Asche, und laugt diese erst mit kaltem, dann mit kochendheissem Wasser aus, wobei das Wasser das Kali zugleich mit den übrigen Salzen der Asche auflöst und die Erden zurücklässt. Die Auflösungen werden zur Trockne abgedunstet und geben ein schwarzes Salz, welches nachher weiss gebrannt wird, und unter dem Namen calcinirte Pottasche in den Handel kommt.

Die Pottasche ist kein reines Kali, sondern enthält dasselbe theils mit Kohlensäure gesättiget, theils mit Kieselsäure verbunden und mit den Salzen der Asche gemengt, welche hauptsächlich aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und zuweilen etwas kohlensaurem Natron bestehen *).

Um die Pottasche einigermaassen rein zu erhalten, löst man sie in kochendem Wasser auf, filtrirt die Auflösung und dunstet sie bis zur Krystallisation ab. Dabei setzen sich die fremden Salze ab, und wenn nach wiederholter Abdunstung nichts mehr anschiesst, so wird die rückständige Lauge in einer reinen Eisenpfanne bis zur Trockne abgedunstet. Schnel-

---

*) Wiewohl ich in der Pflanzenchemie Gelegenheit haben werde, die Zusammensetzung der Asche der verschiedenen Holzarten anzugeben, möchte es doch gut sein, hier vorläufig zu erinnern, dass die gewöhnliche Pottasche alle auflöslichen Salze der zu ihrer Fabrikation angewendeten Holzaschen enthält, und dass diese Salze, sowohl nach den verschiedenen Holzarten, als nach dem Erdreich, worauf diese gewachsen sind, sehr verschieden sein können. Nach den Untersuchungen von Berthier ist die Zusammensetzung der aus den gewöhnlichen Holzarten gewonnenen Pottasche folgendermaassen verschieden:

	Eiche.	Linde.	Birke.	Tanne.	Fichte.
Kali mit mehr oder weniger Natron	64,1	60,64	79,5	65,4	47,00
Kohlensäure	24,0	27,42	17,0	30,2	20,75
Schwefelsäure	8,1	7,53	2,3	3,1	12,00
Chlorwasserstoffsäure	0,1	1,80	0,2	0,3	6,60
Kieselsäure	0,2	1,61	1,0	1,0	1,33

ler, aber mit grösserem Abgange, kann man die Pottasche reinigen, wenn man sie mit gleichen Theilen kalten Regenwassers übergiesst, ein paar Tage lang zuweilen damit umrührt, und endlich die Lösung von dem Ungelösten durch Leinwand abseiht und bis zur Trockenheit abdunstet. So reiniget man sie in den Apotheken; doch wird sie dadurch nicht von allen fremden Salzen gänzlich befreit, behält auch ihren ganzen Kieselsäuregehalt.

Will man zu chemischem Behufe ein ganz reines Kali haben, so muss man es sich auf andere Weise verschaffen. Man mengt ganz genau 2 Theile saures weinsaures Kali (*Cremor tartari*) mit 1 Theile gut gereinigtem salpetersauren Kali (Salpeter) und verbrennt dieses Gemenge in einer eisernen Pfanne, und zwar auf die Weise, dass man die Pfanne erst erhitzt, bis ihr Boden gelinde glüht, dann das Gemenge in kleinen Portionen hinein bringt und eine nach der anderen abbrennen lässt. Die Weinsäure, welche ausser dem Sauerstoff noch Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, verbrennt auf Kosten des Sauerstoffes der Salpetersäure, wobei beide Säuren sich einander gegenseitig zerstören, und das Kali, womit sie vereiniget waren, zurückbleibt, jedoch mit einem Theile der Kohle der Weinsäure gemengt. Man kann auch den Weinstein für sich brennen, bis die Masse weiss wird, und erhält dadurch ein eben so reines Kali, bei welchem man ausserdem vor dem Kochsalze sicher ist, welches dem gereinigten Salpeter oft anhängt. Dieses Verbrennen darf aber nicht in steinernen oder thönernen Tiegeln geschehen, weil sonst das Kali während des Brennens durch Kieselsäure oder Thonerde verunreiniget wird. Die ausgebrannte kohlige Masse wird mit Wasser übergossen, die Auflösung filtrirt und dann in einem silbernen oder eisernen Gefässe abgedampft.

Das Kali ist nun zwar frei von anderen fremden Salzbasen, aber es ist noch mit Kohlensäure verbunden, und muss von dieser befreit, d. h. kausticirt, werden. Diess geschieht auf folgende Weise: 1 Th., durch Brennen von allen anhängenden organischen Materien befreites, kohlensaures Kali wird in 7 bis 12 Th. Wasser in einem blanken Eisengefässe aufgelöst. Ist die Auflösung nicht klar, so muss man das Unklare sich erst absetzen lassen und dann die klare

Flüssigkeit abgiessen. Abseihung ist hierbei weniger anzurathen, weil das Alkali in so concentrirtem Zustande gern etwas von dem Papiere aufnimmt, wodurch es dann im kaustischem Zustande eine gelbe oder bräunliche Farbe erhält. Die klare Lauge wird in dem eisernen Gefässe zum Kochen erhitzt, und während sie kocht, wird nach und nach in kleinen Portionen Kalkhydrat zugesetzt, welches mit wenigem Wasser zu einem dünnen Breie angerührt ist. Man richtet es mit den zuzusetzenden Mengen so ein, dass das Kochen nicht aufhört, und lässt die Lauge mit jeder Portion einige Minuten lang kochen, ehe eine neue zugesetzt wird. Das Hydrat von $1\frac{1}{2}$ Th. reiner Kalkerde ist mehr als hinreichend, die Kohlensäure aus 1 Th. kohlensaurem Kali wegzunehmen. Man wählt hierzu eine reine Kalkart, am liebsten weissen Marmor, welcher, nachdem er gebrannt ist, zuerst mit destillirtem Wasser angefeuchtet wird, so dass er sich erhitzt und zerfällt, worauf man ihn mit mehr Wasser vermischt, bis er die Consistenz eines dünnen Breies erhält. Wenn ungefähr die Hälfte des Kalkhydrats zugesetzt ist, so nimmt man eine kleine Probe von der kochenden Flüssigkeit, höchstens einen Theelöffel voll, heraus, verdünnt sie mit etwas Wasser und filtrirt sie durch Papier, worauf man sie in eine Säure, z. B. Scheidewasser, giesst; entsteht dann beim Umrühren der Flüssigkeit kein Aufbrausen, d. h. wird keine Kohlensäure entwickelt, so ist die Lauge hinreichend kaustisch; im entgegengesetzten Falle muss die Operation so lange fortgesetzt werden, bis bei neuen Proben kein Aufbrausen mehr entsteht. Man muss bei der Probe immer das Alkali zur Säure setzen, weil auf diese Art sogleich Aufbrausen entsteht, statt dass, wenn man umgekehrt verfährt, das kaustische Alkali zuerst ohne Aufbrausen gesättigt wird, welches erst dann bemerkbar wird, wenn man das Alkali mit Säure übersättigt.

Das Kochen muss bei dieser Operation aus zwei Gründen beständig unterhalten werden, theils nämlich, weil der während des Kochens sich bildende kohlensaure Kalk körnig und schwer wird und leicht zu Boden sinkt, und theils weil die Masse zusammenbäckt, wenn das Kochen, d. h. die durch's Kochen verursachte Bewegung, nachlässt, indem dann dasselbe schwer und stossweise geschieht. Setzt man allen

Kalk auf einmal zu und erhitzt ihn dann zum Kochen, so erhält man den kohlensauren Kalk in Form einer aufgequollenen Masse, welche, wie ein Schwamm, die Lauge eingesogen hat, und welche sich nur schwierig von der Lauge trennen lässt. — Wenn die Probe zeigt, dass die Lauge vollkommen kaustisch oder von Kohlensäure frei ist, so lässt man den meisten Kalk sich beim Erkalten im Gefässe absetzen, welches, zur Vermeidung von Luftwechsel, wohl bedeckt wird, worauf man dann die Flüssigkeit in eine Flasche abgiesst, und darin sich vollkommen klären lässt. Der Hals der Flasche wird wohl gereinigt und dann verschlossen.

Bei diesem Verfahren verbindet sich die gebrannte, d. h. von Kohlensäure freie, reine Kalkerde mit der Kohlensäure des Kali's, und bildet damit eine im Wasser unauflösliche Verbindung; das Kali aber bleibt in der Auflösung rein, frei von Kohlensäure und ätzend, aber im Zustande eines Hydrats zurück. Die Quantität des Wassers ist hierbei nicht gleichgültig. 7 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali ist das beste Verhältniss. Mit weniger Wasser wird das Alkali nicht vollkommen kaustisch, mit 4 Th. wird, nach Liebig, nichts davon von Kohlensäure befreit, wie lange man auch kochen mag, und eine so stark concentrirte Lösung von kaustischem Kali nimmt in umgekehrter Ordnung von kohlensaurem Kalk, womit sie gekocht wird, die Kohlensäure auf. Da eine grössere Menge Kalk dazu angewendet werden muss, als zur Sättigung der Kohlensäure des Kali's erforderlich ist, so wird ein Theil des überflüssig zugesetzten ätzenden Kalks in der Kalilauge mit aufgelöst. Doch nimmt dieselbe keine grössere Menge davon auf, als das Wasser für sich aufnimmt, und die Lauge wird davon gereinigt, wenn man eine Auflösung von kohlensaurem Kali so lange zutröpfelt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dabei kann es zwar geschehen, dass man zuweilen etwas kohlensaures Kali zuviel zusetzt; allein diese Verunreinigung bringt keinen Nachtheil. Hat sich die Lauge abgeklärt, so wird sie abgegossen und in einem Silbergefässe, oder in einer Pfanne von polirtem Gusseisen, bis zur Trockenheit, oder bis zu einem beliebigen Grade von Stärke, schnell abgedunstet. Will man trockenes Kali haben, so muss es im Silbertiegel bis zum glühenden Flusse vorsichtig erhitzt werden.

Das ätzende Kali kann noch wohlfeiler folgendermaassen bereitet werden. Man macht gereinigte Pottasche mit gebranntem Kalk, nach der oben gegebenen Vorschrift, ätzend, und kocht die erhaltene Lauge schleunig bis zur Honigdicke ein. Hierauf übergiesst man sie mit $\frac{1}{3}$ so viel Alkohol, als die Pottasche gewogen hat, rührt das Gemenge gut um, kocht es einige Minuten, und giesst es hierauf in eine Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel. Hier theilt sich das Gemenge nach und nach in drei Schichten. Die unterste besteht aus trockenem Salze, schwefelsaurem Kali und Gyps; auf dieser ruht eine Lösung von Chlorkalium, von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali im Wasser, und zu oberst schwimmt eine braungelbe Lösung von Kalihydrat im Alkohol. Diese wird mittelst eines Hebers abgesondert und in einem silbernen oder polirten eisernen Gefässe schnell so weit eingekocht, bis sie sich mit einer harten, kohligen Rinde bedeckt, und die darunter befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist und wie ein Oel fliesst. Die letztere wird sodann auf ein kaltes Blech ausgegossen, und erstarrt beim Abkühlen, oder sie wird in ein silbernes Gefäss abgegossen und nachher bis zum glühenden Fluss eingedickt. Im ersteren Falle enthält das Kalihydrat Krystallwasser, im letzteren Falle nicht. Das erstarrte Kali wird in einer Glasflasche mit einem gut eingeriebenen Pfropfe verwahrt. — Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass alle schwefelsauren Salze abgeschieden werden; dagegen aber wird vom Alkohol neben dem Hydrat auch zugleich etwas Chlorkalium mit aufgelöst, und wenn sich bei der Abdampfung die kohlige Rinde bildet, entsteht zugleich etwas Kohlensäure von zersetztem Alkohol, wodurch das Hydrat bis zu einem gewissen Grade durch kohlensaures Kali verunreiniget wird. Man kann dieses Verfahren auch vortheilhaft anwenden, um ein unreines oder zum Theil kohlensaures Aetz-Kali zu verbessern, welches man schon hat.

Die Verwandtschaft des Kali's zu dem Wasser, womit es das Hydrat bildet, ist so gross, dass dieses Wasser nicht durch Hitze ausgetrieben werden kann. Das Hydrat schmilzt, ehe es glüht, und wenn es in glühenden Fluss gekommen ist, verdampft es in offenen Gefässen, und giebt weisse, alkalisch riechende Dämpfe. Das Wasser kann desshalb nicht anders abgeschieden werden, als durch Zusatz eines anderen

oxydirten Körpers, mit welchem sich das Kali verbindet, oder durch die Einwirkung eines brennbaren Körpers, welcher den Wasserstoff ausjagt, und statt dessen mit dem Sauerstoff und dem Kali in Verbindung tritt, in welchen beiden Fällen man also das Kali mit einem andern Oxyd verbunden erhält. In dem Kalihydrate enthalten Wasser und Kali gleichviel Sauerstoff, welches auf 100 Theile Kalihydrat 84 Theile Kali und 16 Th. Wasser beträgt. Es besteht aus 1 Atom Kali und 1 Atom Wasser, $\dot{K}\dot{H}$. Man kann jedoch das Hydrat in fester Form mit noch mehr Wasser verbunden erhalten, welches dann als Krystallwasser betrachtet werden kann. Man erhält diese Verbindung krystallisirt, wenn eine Auflösung von Kalihydrat bis zu einem hohen Grade von Concentration abgedampft, und dann lange in einem verschlossenen Gefässe an einem kalten Orte stehen gelassen wird. Die Menge dieses Krystallwassers ist noch nicht bestimmt.

Sowohl das krystallisirte als das geschmolzene Kalihydrat ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliessen sehr schnell, selbst bei einer Temperatur von — 12°. Wenn das geglühte Hydrat in Wasser aufgelöst wird, so wird Wärme entwickelt, und wenn die Menge des Wassers gering ist, so steigt die Temperatur bis über den Kochpunkt des Wassers. Krystallisirtes Kalihydrat entwickelt mit Schnee Kälte. — Das Kalihydrat zieht auch die Kohlensäure der Luft an. In offenen Gefässen zerfliesst es zuerst und verwandelt sich dann in kohlensaures Kali; aber in schlecht verstopften Gefässen aufbewahrt, bedeckt es sich mit einer weissen, weichen Kruste, welche aus feucht gewordenem kohlensauren Kali besteht.

Das Kalihydrat hat einen scharfen, brennenden Geschmack und zerstört die Haut der Zunge augenblicklich, wenn es nur einigermaassen concentrirt ist. Durch organische Substanzen verunreinigt, nimmt es einen starken und unangenehmen Geruch an, denselben, welchen die gewöhnliche Lauge besitzt. Es löst thierische Stoffe, wie Haare, Seide u. dergl., so wie fette Oele, auf, und verwandelt sich mit letzteren in weisse oder grüne Seife. Daher hat die concentrirte Lauge von ätzendem Kali den Namen Seifensiederlauge erhalten. Es löst ferner den Schwefel und verschiedene Schwefelmetalle auf. Von Säuren

wird es, wie schon erwähnt, ohne Aufbrausen aufgelöst, weil es keine Kohlensäure mehr enthält. Es löst die Thonerde und im Schmelzen die Kieselsäure auf, mit welcher es Glas bildet. Man darf desshalb eine concentrirte Lauge nicht in Glasgefässen abdampfen, weil sie das Glas angreift und von der Kieselsäure desselben verunreinigt wird. Diese Eigenschaft geht so weit, dass, wenn man in Glasflaschen mit eingeschliffenem Pfropf Auflösungen von Kalihydrat in Wasser verwahrt, und etwas von der Auflösung zwischen den Pfropf und die matt geschliffene Fläche des Halses der Flasche kommt, das Glas hier angegriffen wird, obgleich das Kalihydrat in der Flasche selbst, wo das Glas seine durch's Schmelzen glatte Oberfläche noch hat, keine Wirkung äussert; es wird dabei zwischen dem Pfropf und der Flasche eine neue feste Verbindung gebildet, welche in ganz kurzer Zeit eine so grosse Festigkeit erlangt, dass der Pfropf nicht wieder herausgebracht werden kann, und dass der Hals der Flasche abgesprengt werden muss, wenn man die darin enthaltene Auflösung gebrauchen will. Da eine Auflösung von Kalihydrat in Wasser eines von denjenigen Reagentien ist, welches bei chemischen Untersuchungen nicht entbehrt werden kann, so muss man dieselbe immer in Vorrath haben. Sie wird am besten auf die Art aufbewahrt, dass, nachdem die Lauge eingegossen ist, der Pfropf und der Hals der Flasche wohl abgetrocknet, und hierauf mit etwas Talg bestrichen werden, so dass sie dicht schliessen. So oft man von der Lauge gebrauchen will, wird dieselbe mit einer Pipette, d. h. mit einer engen, in der Mitte zur Kugel ausgeblasenen Glasröhre, in welche man die Lauge einsaugt, aus der Flasche herausgenommen. Die Pipette wird dann mit der Vorsicht herausgezogen, dass nichts von der Lauge auf oder in die Mündung der Flasche komme. Wenn durch lange Aufbewahrung von Kalilauge eine Flasche angegriffen zu werden anfängt, so wird das Glas gewöhnlich voll von kleinen, kurzen Sprüngen. Wird dann die Lauge ausgegossen, so findet man die innere Fläche der Flasche matt geworden.

Es ist oft nützlich, den Gehalt von Kali in seinen Auflösungen zu wissen. Man hat daher über das specifische Gewicht dieser verschiedenen Lösungen besondere Tabellen

angefertigt, von welchen folgende von Dalton der Wahrheit am nächsten zu kommen scheint:

Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach Proc.	Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach Proc.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

Die Anwendung des Kali's in den Gewerben ist sehr ausgedehnt. In der Pharmacie wird ein mit geringer Sorgfalt bereitetes, geschmolzenes Kalihydrat, unter dem Namen von *Lapis causticus*, als Aetzmittel gebraucht, und man hat selbst verdünnte und mit schleimigen Substanzen versetzte Auflösungen von Kalihydrat als inneres Mittel gegen Stein und als Gegengift angewendet.

3) *Kaliumsuperoxyd* wird nach Gay-Lussac und Thénard erhalten, wenn Kalium in Sauerstoffgas auf einem Stück geschmolzenem Chlorkalium, oder auf einer Scheibe von Silber verbrannt wird. Man kann es nicht auf Platin verbrennen, weil dieses oxydirt, und nicht auf Glas, weil dieses dadurch zerlegt wird. Weniger rein wird nach Davy das Superoxyd erhalten, wenn Kalium mit geschmolzenem Salpeter behandelt wird, denn ein Ueberschuss von Kalium macht es kalihaltig, und ein Ueberschuss von Salpeter giebt einen Hinterhalt von salpetriger Säure. Das Kaliumsuperoxyd ist gelb; es schmilzt im Glühen, und erhält bei der Abkühlung eine schuppige, krystallinische Textur. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, verpufft es mit grösserer oder geringerer Heftigkeit. Vom Wasserstoffgas wird es nicht eher verändert, als bis sie zusammen erhitzt werden, dann wird das Gas ohne Feuererscheinung absorbirt und viel Wasser gebildet. Schweflige Säure und Stickoxydulgas, worin das Superoxyd erhitzt wird, werden in Säuren verwandelt und sättigen das Alkali. Ammoniakgas wird unter denselben

Umständen zersetzt; es bildet sich Wasser und Stickgas. Mit Wasser übergossen, treibt dieses den Sauerstoff aus dem Superoxyd aus; es entwickelt sich Sauerstoffgas, und im Wasser wird Kalihydrat aufgelöst. Das Superoxyd bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff der atmosphärischen Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, dass sich das Kalihydrat nach strengem Schmelzen öfters mit starkem Aufbrausen in Wasser auflöst; das entweichende Gas ist dann Sauerstoffgas. Mit einem fetten Oele übergossen, giebt das Superoxyd eine weisse, pflasterähnliche Masse. Das Kalium nimmt in diesem Superoxyd dreimal so viel Sauerstoff wie im Alkali auf. Es besteht aus 1 Atom Kalium und 3 At. Sauerstoff, $\dot{K}$, oder in 100 Th. aus 62,02 Th. Kalium und 37,98 Th. Sauerstoff, d. h. 100 Th. Kalium nehmen 61,238 Th. Sauerstoff auf.

Schwefelkalium. Kalium verbindet sich sehr begierig mit dem Schwefel in mehreren bestimmten Verhältnissen. Die Verbindung wurde ehemals im Allgemeinen *Hepar sulphuris* genannt, und man betrachtete sie als eine Verbindung von Kali mit Schwefel. Berthollet zeigte zuerst, dass die Auflösung von Schwefelkalium in Wasser schwefelsaures Kali enthalte, und glaubte, dass das geschmolzene, nach der damaligen Ansicht geschwefelte Kali zum Theil durch Wasser zersetzt werde, indem sich ein Theil des Schwefels auf Kosten des Wassers oxydire, wobei der Wasserstoff, mit einem anderen Antheil Schwefel, Schwefelwasserstoff bilde. Die Auflösung von Schwefelkali sollte folglich ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit geschwefeltem Wasserstoffkali sein, d. h. mit einer Kaliverbindung, worin Schwefel und Schwefelwasserstoff zugleich das Kali sättigen. Diese Erklärung wurde nachher allgemein angenommen, bis Vauquelin im Jahre 1817 die Vermuthung äusserte, dass bei der Bildung von Hepar der Schwefel einen Theil des Kali's reducire, um mit dessen Sauerstoff Schwefelsäure zu bilden, während sich das hergestellte Kalium mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelkalium verbinde. Vauquelin stellte darüber interessante Versuche an, die aber nichts entschieden. Die Frage ist aber nachher für Vauquelin's Ansicht entschieden worden.

Erhitzt

Erhitzt man Kalium mit Schwefel, so entsteht im Augenblick der Vereinigung eine lebhafte Feuererscheinung. Die Anzahl der Verbindungsstufen zwischen beiden Körpern ist sehr gross; man kennt deren nicht weniger als sieben, wovon jedoch zwei nur Verbindungen zweier anderer Schwefelungsstufen unter sich zu sein scheinen.

Einfach-Schwefelkalium wird erhalten, entweder wenn schwefelsaures Kali in verschlossenen Gefässen mit Kohle reducirt wird, oder wenn dasselbe Salz in einer gläsernen oder porzellanernen Röhre, durch welche man Wasserstoffgas streichen lässt, gelinde geglüht wird. Es bildet sich bei der letzteren Operation Wasser, das Salz wird erst roth, und zerfliesst dann zu einer schwärzlichen, undurchsichtigen Masse. Wenn kein Wasser mehr entsteht, so ist sowohl die Säure, als das Alkali zerlegt, und das Schwefelkalium gebildet. Nach dem Erkalten hat es eine dunkelzinnoberrothe Farbe, und ist krystallinisch im Bruche. Es ist nicht sehr brennbar. In der Flamme des Löthrohrs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Rinde von schwefelsaurem Kali, und hört auf zu brennen. Hat man aber schwefelsaures Kali mit viel mehr Kohle, als zur Reduction zu Schwefelkalium erforderlich ist, sehr genau vermischt, und die Masse bis zum starken Glühen in einer Retorte erhitzt, so hat das auf diese Weise erhaltene Schwefelkalium die Eigenschaft, sich von selbst an der Luft zu entzünden, wesshalb man es in diesem Zustande Pyrophor genannt hat. Nach Gay-Lussac giebt ein Gemenge von 2 Th. schwefelsaurem Kali mit 1 Th. Kienruss einen Pyrophor, von dem sich das kleinste Stäubchen mit Funkensprühen an der Luft entzündet. Diese grosse Entzündlichkeit beruht auf dem ausserordentlichen Grad von Zertheilung, in dem sich das Schwefelkalium befindet, welches durch Zwischenlagerung der fein vertheilten Kohle zwischen seine kleinsten Theilchen zusammenzuschmelzen verhindert wurde. Bei Abhandlung des Eisens, welches in dem höchsten Grade mechanischer Zertheilung ebenfalls selbstentzündlich sein kann, werde ich Gelegenheit haben, zu zeigen, wie gross der Unterschied in der Entzündlichkeit brennbarer Körper sein kann, je nachdem sie sich in einem hohen Grade mecha-

nischer Zertheilung oder in zusammengeschmolzenem Zustande befinden.

In der Luft zieht das Einfach-Schwefelkalium Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer gelben Flüssigkeit. In Wasser ist es, ohne dasselbe zu färben, leicht auflöslich.

Auf nassem Wege wird Einfach-Schwefelkalium folgendermaassen erhalten: man theilt eine Auflösung von Kalihydrat in zwei gleiche Theile; die eine Hälfte sättigt man vollständig durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas, dessen Ueberschuss man nachher durch Kochen der Flüssigkeit in einer Retorte, durch welche man während dessen Wasserstoffgas leitet, austreibt. Diese Flüssigkeit vermischt man alsdann mit der anderen Hälfte des kaustischen Kali's. Durch das Schwefelwasserstoffgas wird das kaustische Kali anfangs in Schwefelkalium, und später, nach der Absorption von noch einmal so viel Gas, in Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium verwandelt. Bei Zusatz der zweiten Hälfte aufgelösten Kali's wird dieses durch den Schwefelwasserstoff ebenfalls in Einfach-Schwefelkalium verwandelt, ohne dass weder vom ersteren, noch vom Kali etwas unverändert übrig bleibt. Durch fortgesetztes Abdampfen der Auflösung im Wasserstoffgas erhält man zuletzt eine dicke, farblose, nicht krystallisirbare Flüssigkeit. Alkohol, in geringer Menge zugesetzt, scheidet daraus das Schwefelkalium in Gestalt eines dicken, ölartigen Liquidums aus, welches sich in einer grösseren Menge von Alkohol auflöst. Hatte man die Luft nicht vollkommen abgehalten, so bleibt dabei ein wenig unterschwefligsaures Kali ungelöst. Das auf diese Weise dargestellte Schwefelkalium besitzt einen stark alkalischen und dabei hepatischen Geschmack; es zerstört aber nicht die Oberhaut der Zunge. Geröthetes Lackmuspapier wird davon gebläuet.

Von den Säuren wird das Einfach-Schwefelkalium, sowohl in fester als flüssiger Form, zersetzt und entwickelt damit Schwefelwasserstoffgas ohne Abscheidung von Schwefel. Das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers, und der dabei frei werdende Wasserstoff sättigt genau den Schwefel. Doch gewinnt man auf trockenem Wege das Schwefelkalium selten in so vollkommener Reinheit, dass nicht einige Flocken Schwefel von den Säuren abgeschieden würden, weil

bei seiner Bereitung ein Theil des Kali's sich mit dem Glase verbindet, wodurch der Schwefel der entsprechenden Säure sich auf einen anderen Theil des Schwefelkaliums wirft und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt. — Die Auflösung des auf trockenem Wege bereiteten Schwefelkaliums enthält keine Spur von Schwefelsäure, und es giebt bei der Bereitung so viel Wasser, als dem Sauerstoff der Säure und des Kali's entspricht, woraus hervorgeht, dass es kein geschwefeltes Kali ist, und dass die, bei der gewöhnlichen Bereitung der Schwefelleber durch Zusammenschmelzen von Kali mit Schwefel gefundene Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers hervorgebracht werden kann. Diese Schwefelungsstufe verbindet sich mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und dem grössten Theil der elektronegativen Schwefelmetalle, Verbindungen, von denen unter den Schwefelsalzen des Kaliums die Rede sein wird. Es besteht aus 1 At. Kalium und 1 At. Schwefel, KS oder K; sein At. wiegt 691,081, und es enthält in 100 Theilen: Kalium 70,89 und Schwefel 29,11.

Zweifach-Schwefelkalium wird erhalten, wenn man gesättigtes Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium (Hydrothionkali), in Alkohol aufgelöst, der Luft aussetzt, bis dass die Flüssigkeit sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflösung im luftleeren Raume zur Trockne abdampft. Es schmilzt leicht und ist nach dem Gestehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff der Schwefelwasserstoffsäure sich auf Kosten der Luft oxydirt. Man nimmt eine alkoholische Auflösung, weil sie sich trübt, wenn der Schwefel sich zu säuren anfängt, was man in der wässrigen nicht bemerken kann. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, so entsteht daraus zweifach oder saures schwefelsaures Kali. Es besteht aus 1 At. Kalium und 2 At. Schwefel, KS^2, was in 100 Theilen 54,91 Kalium und 45,09 Schwefel ausmacht.

Dreifach-Schwefelkalium wird in reinem Zustande erhalten, indem man so lange den Dampf von Schwefelkohlenstoff über glühendes kohlensaures Kali leitet, als sich noch

ein, durch Abkühlung condensirbares Gas entwickelt. Leichter, aber mit schwefelsaurem Kali vermischt, erhält man es, wenn 100 Th. gewöhnliches wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefässe bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles durch das Entweichen des kohlensauren Gases verursachte Kochen aufgehört hat und die Masse nun ruhig fliesst. Dabei verbindet sich $\frac{1}{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $\frac{3}{4}$ des angewandten Kali's zu Schwefelsäure, welche genau hinreicht, das rückständige $\frac{1}{4}$ des Kali's zu sättigen. Daher werden immer, wenn Hepar durch Schmelzen mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde auf trockenem Wege hervorgebracht wird, $\frac{3}{4}$ des angewandten Alkali's in Schwefelmetall verwandelt. Diese Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, wird aber während des Erkaltens leberfarbig und der gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Setzt man dem kohlensauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so bleibt ein Theil von jenem unzerlegt, und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem Schwefelkalium, so dass sich dieses sowohl mit kohlensaurem, als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen lässt. Erhitzt man das Gemisch von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zum Weissglühen, so geräth es wiederum in's Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und der Schwefel verbindet sich mit dem Kalium, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird. Dabei ist aber zu bemerken, dass gleichzeitig das Glas vom Kali angegriffen wird, und würde man den Versuch in metallenen Gefässen anstellen, so würde sich das Metall auf Kosten des Schwefelkaliums mit Schwefel verbinden, wodurch das zweite Schwefelkalium auf diese Weise nie rein erhalten werden kann. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel als im ersten verbunden, und es ist mit dem Superoxyd des Kaliums in der Zusammensetzung proportional, d. h. es besteht aus 1 Atom Kalium und 3 At. Schwefel, KS^3, oder in 100 Th. aus 44,80 Kalium und 55,20 Schwefel.

Vierfach - Schwefelkalium. Es entsteht, wenn man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes schwefel-

saures Kali leitet so lange, bis kein kohlensaures Gas mehr gebildet wird. Es wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt, und, nach Verjagung des Ueberschusses des letzteren, Schwefelwasserstoffgas über die noch glühende Hepar leitet, bis alles damit vermischte schwefelsaure Kali vom Gase zerlegt worden ist. Dieses Schwefelkalium gleicht im Aeusseren der gewöhnlichen Schwefelleber, und enthält 4mal so viel Schwefel wie das erste, d. h. es besteht aus 1 At. Kalium und 4 At. Schwefel, KS^4, oder in 100 Th. aus 37,84 Kalium und 62,16 Schwefel.

Fünffach - Schwefelkalium wird erhalten, indem man 100 Theile kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Die Verbindung geht schon bei der Hitze des schmelzenden Schwefels vor sich. Die Entbindung des kohlensauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt, überzusteigen. War das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich zugleich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlensauren Gase. Setzt man Schwefel in Ueberschuss zu, so wird dieser nach beendigter Vereinigung davon abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt, $\frac{1}{4}$ vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt, und $\frac{3}{4}$ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit 5mal so viel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Dieses stellt die gewöhnliche Schwefelleber, *Hepar sulphuris*, dar. 100 Theile reines kohlensaures Kali geben $162\frac{1}{2}$ Theile Hepar, wovon 31,5 Theile schwefelsaures Kali und 131 Theile Schwefelkalium im Maximum sind. Will man dieses Schwefelkalium frei von Schwefelsäure bekommen, so braucht man nur irgend eine von den niedrigeren, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen, Schwefelungsstufen noch einmal mit überschüssigem Schwefel in Destillirgefässen zu schmelzen, bis dass der Ueberschuss von Schwefel fort ist. — Durch Schmelzung lässt sich dieses Schwefelkalium nicht mit mehr Schwefel verbinden; denn wenn man beide zusammenschmilzt und nachher ruhig stehen lässt, so scheiden sie sich, und der Schwefel sammelt sich oben in einer scharf abgesonderten Schicht an. Dieses Schwefelkalium hat eine dunkle Leberfarbe, die zu seinem älteren Namen Veranlassung gab. Es zieht aus der Luft Feuchtig-

keit an, und riecht dabei schwach nach Schwefelwasserstoff, was von der Einwirkung des kohlensauren Gases herrührt. In Wasser ist es nach allen Verhältnissen löslich; durch Concentration der Lösung im luftleeren Raum kann es nicht zum Krystallisiren gebracht werden; eben so löst es sich in Alkohol, wobei aber sein Gehalt an schwefelsaurem Kali ungelöst bleibt. In nicht vollkommen verstopften Gläsern aufbewahrt, wird es nach und nach auf der Oberfläche weiss gefärbt, indem es durch Oxydation, wie ich unten zeigen werde, verändert wird. Säuren entbinden daraus Schwefelwasserstoff, und scheiden einen weissen Schwefel (*Sulphur praecipitatum*) davon ab. Wird eine Auflösung von diesem Schwefelkalium in eine nicht allzu sehr concentrirte Chlorwasserstoffsäure nach und nach gegossen, so scheidet sich das ölähnliche Wasserstoffsupersulfür, dessen ich schon Seite 218 gedacht habe, ab. Alle Metalle, welche man mit diesem Schwefelkalium bei einer hinlänglich hohen Temperatur erhitzt, entziehen ihm seinen Ueberschuss von Schwefel, werden geschwefelt und verbinden sich mit dem ersten Schwefelkalium. Das Schwefelkalium im Maximum wird als Arzneimittel angewandt. Es besteht aus 1 At. Kalium und 5 At. Schwefel, KS^5, oder in 100 Th. aus 32,75 Kalium und 67,25 Schwefel.

Ausser diesen 5 Schwefelungsstufen lassen sich noch zwei andere hervorbringen. Die eine liegt zwischen dem Dreifach- und dem Vierfach-Schwefelkalium. Sie entsteht, wenn man über glühendes schwefelsaures Kali so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, als noch durch die gegenseitige Einwirkung des Gases und des Salzes Wasser gebildet wird. Nach dem Erkalten ist dieses Schwefelkalium durchsichtig und von schöner weinrother Farbe. Es enthält $3\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel wie das erste. Bei seiner Bildung wird stets mit dem Wasser zugleich Schwefel abgeschieden, was nach beendigter Zersetzung des Salzes aufhört. Offenbar ist daher diese Verbindung eine bestimmte, weil sich sonst wohl aller Schwefel des zersetzten Gases mit dem Kalium verbinden würde. Ich lasse es aber unentschieden, ob dieses Schwefelkalium eine eigenthümliche Schwefelungsstufe sei, oder eine Verbindung von zwei anderen, z. B. der zweiten und der fünften, in einem solchen Ver-

hältniss, dass beide gleich viel Kalium enthalten, also $KS^2 + KS^5$, wie wir auch bei anderen Metallen Verbindungsverhältnisse werden kennen lernen.

Die andere Schwefelungsstufe liegt zwischen dem Vierfach- und dem Fünffach-Schwefelkalium, und scheint aus diesen beiden in einem solchen Verhältniss zusammengesetzt, dass sie beide dieselbe Menge Kalium enthalten, nämlich $KS^4 + KS^5$. Sie wird gebildet, wenn man ein Gemenge von Vierfach-Schwefelkalium mit Schwefel in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas glüht, so lange, als noch Schwefel abdestillirt. Es enthält $4\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel als das erste.

Wir haben also hier nicht weniger als 7 Schwefelungsstufen des Kaliums kennen gelernt, in welchen sich der Schwefel wie 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$, und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Ob die, welche in der letzteren Reihe 3 und 5 entsprechen, existiren oder nicht, ist noch unentschieden.

Wenn das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, so kann es sich entweder ganz unverändert auflösen, oder das Kalium wird auf Kosten des Wassers in Kali verwandelt, und der Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel und bleibt als Schwefelwasserstoff in Verbindung mit dem Kali. Ich habe schon bei den Wasserstoffsäuren angeführt, dass die Erfahrung nicht entscheidet, welche von diesen beiden Ansichten die wahre ist. Wir haben aber der ersteren, nach welcher die Wasserstoffsäuren durch Basen zersetzt werden und folglich das Schwefelkalium sich unzersetzt in Wasser auflöst, den Vorzug gegeben, und dieser Vorzug scheint bestimmt hier deutlicher als bei irgend einer anderen wasserstoffsauren Verbindung; denn im entgegengesetzten Falle müssten wir wohl annehmen, dass es eben so viele Schwefelwasserstoffsäuren gebe, als das Kalium Schwefelungsstufen hat, und jedes elektronegative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalium eine in Wasser auflösliche Verbindung darstellt, würde dabei auch eigene Wasserstoffsäuren bilden, die aus einem elektronegativen Metall, Schwefel und Wasserstoff zusammengesetzt wären. Alle dergleichen Erklärungen, deren Richtigkeit noch nicht erwiesen ist, vermeiden wir, wenn wir die Auflöslichkeit der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums in Wasser ohne

alle Veränderung annehmen; und diese Auflöslichkeit in einer oxydirten Flüssigkeit hat gar nichts gegen sich, da wir aus dem Vorhergehenden wissen, dass das Schwefelkalium sowohl mit schwefelsaurem als mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden kann. Ja, wir finden bei den Löthrohrversuchen, dass sehr kleine Mengen von Schwefelkalium, oder von Schwefelnatrium, mit gewöhnlichem Glase zusammengeschmolzen werden können und dem Glase ihre Farbe ertheilen.

Schwefelkalium kann ferner sowohl durch Schmelzen als durch Kochen des Kalihydrats mit Schwefel hervorgebracht werden. Im ersten Fall, wenn man krystallisirtes Kalihydrat bei gelinder Hitze mit einer Menge Schwefel schmilzt, die zu seiner Sättigung nicht hinreicht, wird der Schwefel mit Gasentbindung aufgelöst. Das Aufbrausen wird nur durch entweichende Wasserdämpfe verursacht. Es scheidet sich eine Menge eines weissen Salzes ab, welches auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse schwimmt. Die geschmolzene Masse ist gelblich, wird aber während des Erstarrens mehr oder weniger roth, je nachdem der Ueberschuss von Kali grösser oder geringer ist. Diese Farbe zeigt, dass hier das erste Schwefelkalium gebildet worden ist, und dass der Schwefel das Kali, aber nicht das Wasser, zersetzt hat; denn wäre hier ein Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium entstanden, so wäre die geschmolzene Masse farblos. Das auf der Oberfläche des geschmolzenen Gemisches schwimmende Salz ist unterschwefligsaures Kali. Es ist durch Versuche ausgemittelt, dass bei der Bildung von Schwefelkalium nie ein schwefligsaures Salz entsteht.

Wenn man Schwefel mit einer kaustischen Kalilauge kocht, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit wird gelb und enthält nun ein Gemenge von unterschwefligsaurem Kali mit Schwefelkalium. Auch die geringste Menge von Schwefel färbt die Auflösung; es scheint also, als ob bei der Auflösung des Schwefels in einer Kalilauge mit überschüssigem Kali nicht das erste Schwefelkalium gebildet würde, sondern eine höhere Schwefelungsstufe; aber welche, hat man durch Versuche nicht bestimmen können. Kocht man die Lauge mit mehr Schwefel, als sie aufzulösen im Stande ist, so bekommt man das höchste Schwefelkalium; $\frac{2}{3}$ des Kali's sind in Schwefelkalium verwandelt, und $\frac{1}{3}$ davon hat

sich mit einer Menge unterschwefliger Säure verbunden, die 2mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kali. Wird eine kochende, concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalium in ein flaches Gefäss ausgegossen, so trübt sie sich stark und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einfluss der Luft, die einen Theil des Schwefelkaliums in unterschwefligsaures Kali verwandelt, wodurch der damit verbundene überschüssige Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in dem verschlossenen Gefässe, worin sie gemacht worden ist, abgekühlt, so erhält sie sich unverändert. Ob sie durch Abdampfung, beim Ausschluss der Luft, zur Krystallisation gebracht werden kann, scheint nicht untersucht zu sein.

Das höchste Schwefelkalium ist, wie schon erwähnt wurde, im Alkohol auflöslich. Die Auflösung kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen; es ist aber nicht bestimmt, ob zufolge der Bildung einer noch höheren Schwefelungsstufe, oder nur durch das Auflösungsvermögen des Alkohols. Die gesättigte Auflösung, mit Wasser gemischt, trübt sich und lässt Schwefel fallen.

Wenn eine Auflösung von Schwefelkalium in Wasser der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt sich gleichzeitig das Kalium und der Schwefel zu unterschwefligsaurem Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Das Einfach- und Doppel-Schwefelkalium sind die einzigen, welche sich dabei nicht trüben, alle übrigen lassen den überschüssigen Schwefel fallen, und bilden, so wie selbst das Doppel-Schwefelkalium, ein unterschwefligsaures Salz, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff wie die Basis enthält. Ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so krystallisirt dasselbe allmählig in farblosen Krystallen heraus. Der Schwefel, welchen die Flüssigkeit mehr enthält, als zur Bildung des unterschwefligsauren Salzes erforderlich ist, schlägt sich nach und nach pulverförmig nieder. Eine Auflösung von Schwefelkalium in Alkohol, in einer lose bedeckten Flasche hingestellt, setzt an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschwefligsaures Kali in farblosen Krystallen ab, bis dass endlich der Alkohol mit dem abgeschiedenen Schwefel so gesättigt ist, dass er nichts mehr davon aufzulösen vermag, in welchem Falle dann Schwefel und Salz zusammen

krystallisiren. Hat man das zweite oder dritte Schwefelkalium in recht starkem Alkohol aufgelöst, so bekommt man viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel anfängt abgeschieden zu werden.

Phosphorkalium. Kalium, mit Phosphor in Stickgas, Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume erhitzt, verbindet sich damit unter Feuererscheinung. In Phosphorwasserstoffgas erhitzt, entzündet sich das Kalium und brennt, verbindet sich dabei mit dem Phosphor und hinterlässt reines Wasserstoffgas. Die Verbindung ist mit Ueberschuss an Phosphor dunkel chocolatenbraun und ohne Metallglanz. Schon im I. Th. wurde eine Bereitungsart des Phosphorkaliums angeführt, die darin besteht, dass man beide Körper unter Steinöl zusammenschmilzt; im Augenblicke der Vereinigung geräth das Steinöl in heftiges Kochen in Folge der freiwerdenden Wärme, und das entstandene Phosphorkalium bildet eine dunkelgelbe, aufgequollene Masse, die sich nicht vollständig von dem in ihre Zwischenräume eingesogenen Oel befreien lässt, wiewohl der grösste Theil allerdings durch Pressen zwischen Löschpapier entfernt wird. Erhitzt man, nach H. Rose, das Phosphorkalium in einem Strom von Wasserstoffgas, bis aller überschüssige Phosphor ausgetrieben ist, so krystallisirt es beim Erkalten. Im Augenblicke der Krystallisation kocht es auf, als ob sich ein Gas daraus entwickelte, welche Erscheinung beim jedesmaligen Schmelzen und Erstarren von Neuem eintritt. Nach dem völligen Erkalten besitzt die Masse Metallglanz und die Farbe des japanischen Kupfers. Je nach den verschiedenen Verhältnissen der Bestandtheile entzündet es sich entweder sogleich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, oder erst beim Erwärmen, und verbrennt zu phosphorsaurem Salz. In Wasser oxydirt es sich, bisweilen mit Explosion, und entwickelt ein, sich nicht von selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Die Auflösung enthält unterphosphorigsaures Kali ohne Spur von phosphorsaurem. Man hat noch nicht die verschiedenen Verhältnisse, in welchen sich Kalium mit Phosphor verbinden kann, so wie die unterscheidenden Charaktere der verschiedenen Verbindungsgrade, untersucht. Wird Kalium bei einer höheren Temperatur mit verglaster Phosphorsäure behandelt, so erhält man nach Gay-Lussac und Thénard eine rothe

Masse, welche eine von diesen Verbindungen zu enthalten scheint. Dagegen kann kein Phosphorkalium erhalten werden, wenn Phosphor mit Kalihydrat behandelt wird, weil sich dabei Phosphorwasserstoffgas entwickelt und unterphosphorigsaures Kali bildet.

Kohlenkalium. Ich habe erwähnt, dass bei der Destillation des auf Brunner's Art bereiteten Kaliums ein schwarzer, kohliger Körper in der Retorte zurückbleibe. Dieser ist wahrscheinlich Kohlenstoffkalium im Maximum von Kohlenstoff-Gehalt. In Wasser geworfen, wird er mit Aufbrausen zersetzt, und wird er bloss schwach befeuchtet, so entzündet er sich und brennt. Uebergiesst man ihn in der Retorte, bevor er herausgenommen wird, mit Steinöl, so kann man ihn vor dem Einfluss der Luft und ihrer Feuchtigkeit schützen. Wird er dann in Wasser geworfen, so sinkt er darin unter, entwickelt Kohlenwasserstoffgas, und wird dadurch mechanisch emporgehoben. Die Flüssigkeit sättigt sich theils mit kohlensaurem, theils mit anderen kohlenstoffhaltigen Materien verbundenem Alkali, und es bleibt Kohle unaufgelöst. Der schwarze, nicht metallische Theil, welcher bei Darstellung des Kaliums nach Brunner's Methode mit übergeht und dazu beiträgt, das Ableitungsrohr zu verstopfen, scheint ebenfalls ein ähnliches Kohlenstoffkalium zu enthalten. Diese Masse sinkt in Wasser unter, zersetzt dasselbe mit Heftigkeit und entzündet sich, wenn sie durch das sich entwickelnde Gas auf die Oberfläche des Wassers gehoben wird. Die hierdurch entstehende Auflösung ist dunkelgelb, undurchsichtig und hinterlässt Kohle. Das nach Brunner's Methode erhaltene metallische Kalium giebt, wenn es sich auf Kosten des Wassers ohne Zutritt von Luft oxydirt, kein kohlensaures Kali, und das dabei sich entwickelnde Wasserstoffgas ist rein und frei von allem Kohlenstoffgehalt. Die mit dem Kalium verbundene Kohle, welche bei der Destillation zurückbleibt, geht folglich bei der Auflösung eine Verbindung anderer Art ein.

Borkalium. Ob dieses existire oder nicht, ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt. Wenn man Borsäure mit Kalium reducirt, so erhält man eine braune Masse, welche in Berührung mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt; wahrscheinlich rührt

dieses von einem Antheile Kalium her, welchen der Bor zurückgehalten hat.

Kieselkalium wird ebenfalls bei der Reduction der Kieselsäure erhalten. Es ist eine braune, zusammengesinterte, nicht metallische Masse, welche das Wasser mit Wasserstoffgas-Entwickelung und mit Hinterlassung von Kiesel zersetzt. Enthält die Verbindung einen Ueberschuss an Kalium, so löst sich sowohl Kalium als Kiesel auf Kosten des Wassers zu kieselsaurem Kali auf.

Legirungen von Kalium mit anderen Metallen. Sie können am leichtesten erhalten werden, wenn saures weinsaures Kali mit den fein vertheilten Metallen genau gemischt und in einem unvollkommen verkitteten Tiegel, eine oder einige Stunden lang, einer strengen Hitze ausgesetzt wird. Je mehr das Metall geneigt ist, eine Säure zu bilden, um so besser gelingt der Versuch, und die Verbindung ist feuerbeständiger als ein jedes der Metalle für sich. Diese Operation gelingt am besten mit Antimon, nächst diesem mit Zinn, Wismuth und Blei. Tellursaures Kali, mit Kohle allein behandelt, giebt Tellurkalium. Die meisten Metalle können mit Kalium direct zusammengeschmolzen werden, und diese Legirungen von Kalium und Metallen werden in Wasser zersetzt, das Kalium wird in Kali verwandelt, und das Metall bleibt schwammig zurück. Mit Quecksilber giebt Kalium ein krystallisirendes Amalgam, welches $1\frac{1}{2}$ Procent Kalium enthält. Wird 1 Theil Kalium mit 2 Theilen Quecksilber dem Volumen nach, d. i. 1 Theil mit 44 Theilen dem Gewicht nach, vermischt; so geschieht die Verbindung mit starker Entwickelung von Hitze, und das kalt gewordene Amalgam ist hart und hat das Ansehen von Silber. Wenn die Menge des Quecksilbers mehr als 100 Theile gegen 1 Theil Kalium beträgt, so ist das Amalgam flüssig; aber es kann durch Destillation in Wasserstoffgas concentrirt werden. Die Quecksilberverbindung bekleidet sich in trockener Luft mit einer graubraunen, geborstenen Rinde, welche aus Kaliumsuboxyd und Quecksilberoxydul besteht. Wird sie mit Wasser angefeuchtet, so wird dieses mit Heftigkeit zersetzt; es bildet sich Kali und rothes Quecksilberoxyd, wenn das Amalgam viel Kalium enthielt, sonst giebt es nur Quecksilberoxydul. Wenn ein Amalgam von Kalium in Wasser ge-

worfen wird, so bildet sich Kali mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und das Quecksilber bleibt rein zurück. Das Amalgam von Kalium löst andere Metalle auf, und amalgamirt sogar die Oberfläche von Eisen und Platin, welche sonst vom Quecksilber wenig oder gar nicht angegriffen werden. Die übrigen Verbindungen werde ich, so viele deren bekannt sind, bei den einzelnen Metallen anführen.

2. Natrium (*Sodium*).

Das Natrium kommt in der Natur meist als Chlornatrium vor, welches im gewöhnlichen Leben Kochsalz genannt wird, in grosser Menge im Meerwasser enthalten ist, und auf dem festen Lande hier und da Lager bildet, aus welchen es, unter dem Namen Steinsalz, gebrochen wird.

Die Methoden, durch welche Natrium aus Natronhydrat dargestellt wird, sind denen der Darstellung von Kalium aus Kalihydrat vollkommen gleich. Es wird jedoch weniger leicht durch Zersetzung im Flintenlauf erhalten, weil es weniger flüchtig ist; nach dieser Methode wird es gleich vollkommen rein erhalten, und Thénard hat gefunden, dass, wenn das Natronhydrat vor dem Versuche mit wenigen Antheilen Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, die Zerlegung weit leichter vor sich geht. Man zieht das Kalium dadurch aus, dass das Metall in einem offenen Gefässe mit rectificirtem Terpenthinöl oder Steinöl übergossen wird, welches das Kalium in wenigen Tagen auflöst, und das Natrium in geschmeidigem Zustande allein zurücklässt. Nach Hermann's Angabe lässt sich das Natrium nach der Brunner'schen Methode aus weinsaurem Natron und Kohle eben so leicht, wenn nicht leichter als das Kalium, darstellen, ohne dass man dabei weinsaures Kali zuzusetzen braucht.

Das Natrium ist weiss und dem Silber ähnlich. Es ist weicher und geschmeidiger, als die übrigen gewöhnlichen Metalle. Es lässt sich mit der grössten Leichtigkeit zu dünnen Blättern auspressen, und behält seine Geschmeidigkeit sogar beim Gefrierpunkt. Davy fand sein eigenthümliches Gewicht = 0,9348. Thénard und Gay-Lussac geben es bei + 15°, zu 0,972 an. Es erweicht bei + 50°, und ist bei + 90° vollkommen flüssig; aber es wird nicht bei der Hitze

verflüchtigt, die gewöhnlich zum Schmelzen des Glases erforderlich ist.

Es wird in der Luft langsam oxydirt, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Die Oxydation wird zwar durch Wärme vermehrt; aber das Metall entzündet sich erst, wenn es dem Glühen nahe kommt. Während der Verbrennung wirft es brennende Funken umher. Auf Wasser wird es mit Heftigkeit zu Natron oxydirt, aber ohne sich zu entzünden; doch wirft es bisweilen glühende Funken aus. Wird es mit ganz wenig Wasser angefeuchtet, so erhitzt es sich leicht bis zur Entzündung. Natrium hat zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft als Kalium, aber es zersetzt die meisten anderen oxydirten Körper.

Das Atom des Natriums wiegt 290,897 und wird durch Na vorgestellt.

Das Natrium hat, gleich dem Kalium, drei Oxydationsstufen:

1) *Das Suboxyd* wird auf dieselbe Weise wie das vom Kalium erhalten, und es ist ihm, seinem Ansehen und seinen Charakteren nach, vollkommen ähnlich. Wahrscheinlich enthält es bloss halb so viel Sauerstoff, als das Alkali.

2) *Das Alkali Natron* kommt in der Natur sparsamer als das Kali vor, theils mit Kieselsäure vereinigt in Mineralien, und theils mit einigen organischen Stoffen in den Körpern der Thiere und Pflanzen. Wenn man das Kali am meisten in den Pflanzen antrifft, so findet man dagegen das Natron mehr im thierischen Organismus. Es wurde früherhin, wie schon erwähnt, auch Mineralalkali genannt; die französischen und englischen Chemiker nennen es Soda, welche Benennung von den Deutschen und Schweden aber nur für die im Handel vorkommende rohe Soda gebraucht wird.

Das Natron kann im wasserfreien Zustande und als Hydrat erhalten werden.

Wasserfreies Natron wird auf dieselbe Art, wie wasserfreies Kali erhalten, welchem es auch in seinen äusseren Charakteren gleicht, es ist aber schwerer schmelzbar und weniger flüchtig. Es besteht aus 1 Atom Natrium und 1 At. Sauerstoff, Na; sein Atom wiegt 390,897, und es enthält in 100 Th. 74,42 Th. Natrium und 25,58 Th. Sauerstoff, oder 100 Theile Natrium sind mit 34,372 Th. Sauerstoff verbunden.

Natronhydrat. Bei Beschreibung desselben werde ich, wie beim Kalihydrat, mit dem Materiale anfangen, woraus es gewonnen zu werden pflegt. Am häufigsten gewinnt man es aus einigen Pflanzen, die man zu diesem Behufe an dem Meeres-Strande anpflanzt. Die meisten davon gehören zu den Geschlechtern Salicornia und Salsola, und hauptsächlich wird die Salsola Soda und Salsola Kali dazu benutzt. In diesen Pflanzen ist das Natron mit einem Pflanzenstoffe verbunden, und es wird wahrscheinlich zufolge des Vegetations-Prozesses von dem Chlor in dem Kochsalze des Meerwassers abgeschieden. Man erhält es auch aus mehreren Arten von Algen, in welchen es jedoch mit mehreren fremden Stoffen verunreinigt ist.

Die Asche dieser Seepflanzen, die beim Verbrennen zu grossen Stücken zusammenbäckt, wird unter dem Namen Soda aus dem südlichen Europa und von den afrikanischen Küsten am Mittelmeere zu uns gebracht. Sie enthält, ausser kohlensaurem Natron, einen Antheil Schwefelnatrium, schwefelsaures Natron, Kochsalz, kohlensaures und schwefelsaures Kali und eine unlösliche erdige Asche. Die Asche, welche man aus den Algen gewinnt und die meist in Frankreich und Holland bereitet wird, kommt unter dem Namen Varec oder Kelp in den Handel. Sie enthält weniger Natron als die Soda, und ist nicht nur mit den eben angegebenen Unreinigkeiten in grosser Menge gemengt, sondern enthält auch noch Jodnatrium. Das Natron wird aus beiden durch dasselbe Reinigungs-Verfahren, wie das Kali aus der Pottasche, erhalten, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Lauge, wenn in der gewöhnlichen Luftwärme nichts mehr daraus anschiesst, in der Kälte von 0° oder einige Grade darunter, grosse regelmässige Krystalle von kohlensaurem Natron absetzt. Die zurückbleibende, nicht krystallisirende Flüssigkeit wird dann von Neuem abgedunstet, wo die Salze beim Abkühlen abermals anschiessen, und dann, wenn sie wieder erkältet wird, noch mehr Natron krystallisirt. Dieses wird so oft wiederholt, als noch Natron anschiesst. Dieses krystallisirte Natron ist reiner als das auf gleiche Weise gereinigte Kali; es muss indessen noch mehrere Male aufgelöst und durch Abdunsten wieder zum Krystallisiren gebracht werden, um es recht rein

zu erhalten. Es wird auf die Weise, wie das Kali, mit Kalk ätzend gemacht; es erfordert aber 1 Theil über Feuer getrocknetes Salz 2 Theile Kalkerde.

Man erhält es auch, wenn man schwefelsaures Natron (Glaubersalz) durch reines Aetzkali zerlegt. 1000 Th. Glaubersalz in klaren Krystallen erfordern zu ihrer völligen Zerlegung 254 Th. geschmolzenes Aetzkali. Dabei vereinigt sich das Kali mit der Schwefelsäure zu einem weniger leichtlöslichen Salze, welches nach hinreichender Abdampfung ohne Schwierigkeit krystallisirt. Das ätzende Natron, aus dessen Auflösung kein schwefelsaures Kali mehr anschiesst, enthält noch einen geringen Antheil davon, und wird davon gereiniget, wenn man es bis zur Honigdicke abdampft und dann in Alkohol auflöst, welcher das Kalisalz ungelöst zurücklässt. Die alkoholische Auflösung wird mit wenig Wasser gemengt, der Alkohol abgedampft, und die Masse dann in einem Gefässe von Silber oder polirtem Eisen bis zur Trockenheit eingekocht. Man thut wohl, bei dieser Operation einen geringen Ueberschuss von schwefelsaurem Natron anzuwenden, weil das Aetznatron sonst leicht von einem Antheile ätzenden Kali's begleitet wird.

Das Natronhydrat ist dem Kalihydrat sehr ähnlich, und kann nicht durch blosses Erhitzen vom Wasser befreit werden. In sehr hoher Temperatur schmilzt es, raucht und verflüchtigt sich. In Wasser und in Alkohol ist es nach allen Verhältnissen löslich. Aus seiner concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt es bei starker Kälte in 4seitigen Tafeln, die bei Erhöhung der Temperatur wieder schmelzen. Ihr Wassergehalt ist nicht untersucht. Das geschmolzene Hydrat besteht aus 1 Atom Natron und 1 Atom Wasser, $\dot{Na}\dot{H}$ und enthält $22\frac{1}{3}$ Procent Wasser. Der Luft ausgesetzt, wird es anfangs feucht, nach einigen Tagen aber wieder trocken. Mit dem Kali geschieht diess erst nach einigen Monaten. Die Ursache dieses Unterschiedes liegt darin, dass das Natron mit Kohlensäure ein trockenes verwitterndes Salz giebt, das Kali hingegen unter gleichen Verhältnissen zerfliesst.

Da es von grossem Nutzen ist, den Gehalt einer Natronauflösung an wasserfreiem Natron ohne Einkochen zu bestimmen, so rücke ich hier Dalton's Tabelle ein:

Spec.

Spec. Gewicht der Lösung.	Natrongehalt in Procent.	Spec. Gewicht der Lösung.	Natrongehalt in Procent.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

3) *Das Superoxyd* erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem Chlornatrium bis zum Glühen in Sauerstoffgas erhitzt wird; aber es wird nicht durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron gebildet. Es hat eine schmuzig-grüngelbe Farbe, und schmilzt nicht so leicht, wie das Kaliumsuperoxyd, mit welchem es übrigens gleiche Verhältnisse theilt. Das Natriumsuperoxyd besteht aus 2 Atomen Natrium und 3 At. Sauerstoff, Na^2O^3 oder $\ddot{N}a$; das Metall nimmt darin $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff wie im Natron auf, und es besteht in 100 Theilen aus 65,98 Th. Natrium und 34,02 Th. Sauerstoff.

Zum *Schwefel*, zum *Phosphor* und zu den *Metallen* verhält sich das Natrium eben so wie das Kalium.

Auf dem nassen Wege lässt sich das *Einfach-Schwefelnatrium* nach derselben Methode, die ich für das Schwefelkalium angegeben habe, darstellen. Nach hinlänglicher Concentration krystallisirt es in rechtwinkligen vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Geschmack und Verhalten zu Lackmus hat es mit dem Schwefelkalium gemein. In einer Retorte erhitzt, schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, und nachdem dieses entwichen ist, bleibt das Schwefelnatrium als eine weisse Masse übrig. Beim Glühen wird es gelblich, dadurch, dass sich durch Einwirkung des Glases vom Gefässe Natron und Zweifach-Schwefelnatrium bildet. In der Luft werden die Krystalle an der Oberfläche feucht, verwandeln sich aber dabei so schnell in unterschwefligsaures Natron, dass sie nicht Zeit behalten, zu zerfliessen. In Alkohol sind sie weit weniger löslich als in Wasser, und können daher mit jenem abgewaschen werden. Auch schlägt

Alkohol das Schwefelnatrium aus seiner concentrirten Auflösung in fester Form nieder, löst es aber, in grösserer Menge zugesetzt, wieder auf.

Das Schwefelnatrium besteht aus 1 Atom Natrium und 1 At. Schwefel, Na; sein Atom wiegt 492,062, und es enthält, in 100 Theilen, 59,12 Natrium und 40,88 Schwefel.

Das Natrium wird von Quecksilber in grösserer Menge aufgelöst als das Kalium. In Verbindung mit Kalium ist es flüchtiger als für sich allein. Diese Verbindung schmilzt leichter als Natrium. 1 Theil Kalium mit 3 bis 10 Theilen Natrium ist bei 0° flüssig, aber mit Eis abgekühlt, krystallisirt es und wird spröde. Im Allgemeinen ist diese Legirung in allen Proportionen spröde, silberweiss und krystallinisch. Die Verbindung von 10 Theilen Kalium mit 1 Theil Natrium schwimmt auf destillirtem Steinöl. Bei der Darstellung von Natrium beobachtet man den Zeitpunkt, wo das in Terpenthinöl gelegte Metallgemisch geschmeidig wird, und schliesst es sogleich in verschlossene Gefässe unter Steinöl ein, weil dann der ganze Gehalt von Kalium oxydirt ist.

3. Lithium.

Dieses Metall wird durch die reducirende Kraft der elektrischen Säule aus Lithionhydrat erhalten, und es soll, nach Davy's Versuchen, den vorhergehenden ähnlich sein. Es lässt sich nur schwer mit Quecksilber zum Amalgam vereinigen, wenn dieses als negativer Leiter angewandt wird, und es ist noch nicht geglückt, dasselbe, wie Kalium und Natrium, durch Reduction mit Eisen oder Kohle darzustellen.

Das Atom des Lithiums wiegt 80,375 und wird mit L bezeichnet. Es ist unter allen Basen bildenden Körpern das leichteste.

Vom Lithion kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe, nämlich das Alkali.

Das Alkali *Lithion* wurde im Jahr 1817 von Aug. Arfwedson bei der Analyse einiger Mineralien aus der Eisengrube auf Utö, nämlich des Petalits, Spodumens, edlen Turmalins, entdeckt, und es ist nachher im Amblygonit, Lepidolith (einer Glimmerart), und selbst auch in einigen böhmischen Mineralwassern, wiewohl immer nur als grosse Seltenheit, gefunden worden. Der Name Lithion wurde von dem griechi-

schen Worte *litheios* (steinern) abgeleitet, weil dieses Alkali ausschliesslich im Mineralreich vorkommt.

Petalit und Spodumen sind beide kieselsaure Doppelsalze von Thonerde und Lithion, von welchen ersterer 5,76 Procent, und letzterer 8,85 Procent Lithion enthält.

Man erhält das Lithion aus diesen Mineralien (ausser der gewöhnlichen analytischen Methode durch Glühen mit kohlensaurem Baryt), wenn man dieselben im steinernen Mörser zum feinsten Pulver reibt, hierauf schlämmt und mit dem doppelten Gewichte kaustischer Kalkerde gut vermischt und einem heftigen Glühfeuer aussetzt. Die gebrannte Masse wird in Salzsäure aufgelöst, nachher mit Schwefelsäure zur Sättigung der Kalkerde vermischt, und zur Trockne abgedampft. Wenn sie einen Ueberschuss an Schwefelsäure enthalten sollte, so wird dieser durch Hitze verjagt. Die trockne Gypsmasse wird zerstossen und mit Wasser digerirt. Dieses löst schwefelsaures Lithion mit schwefelsaurer Thonerde und etwas Gyps auf. Die Auflösung wird mit kohlensaurer Kalkerde (Kreide) zur Fällung der Thonerde digerirt, und nachher der noch rückständige Kalkgehalt durch oxalsaures Ammoniak ausgefällt. Die durchgeseihte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockene ab, und glüht das Salz, welches jetzt schwefelsaures Lithion ist.

Um das Lithion daraus abzuscheiden, wird das Salz in Wasser aufgelöst und mit essigsaurem Baryt (oder auch mit essigsaurem Bleioxyd) niedergeschlagen, dann das essigsaure Salz bis zur Trockenheit abgedampft und so lange gebrannt, bis die Essigsäure zerstört ist, wo sodann kohlensaures Lithion zurückbleibt, das mit kohlensaurem Baryt (welcher von dem in Ueberschuss zugesetzten essigsauren Baryt herrührt) gemengt ist. Bedient man sich des essigsauren Bleioxyds zum Niederschlagen, so muss der Ueberschuss des zugesetzten Bleisalzes, nach dem Filtriren der Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoffgas oder durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden.

Ein anderes, aber weit umständlicheres Verfahren zur Bereitung des Lithions besteht darin, dass man den Spodumen mit Kali brennt, dann in salzsäurefreier Salpetersäure auflöst, zur Gallerte abdampfen und vollends eintrocknen lässt. Die Thon- und Kalkerde werden mittelst kohlensauren Ammo-

niaks niedergeschlagen, das Salz aber wird bis zur Trockenheit abgedampft und dann mit Kohlenpulver verpufft. Das kohlensaure Kali wird hierauf mit Wasser ausgezogen, wobei das kohlensaure Lithion, als das schwerlöslichste, zurückbleibt, oder wenn alles zusammen aufgelöst wird, kann nachher das kohlensaure Lithion durch Abdampfen in fester Gestalt abgesondert werden.

Die Kennzeichen dieses Alkali's sind folgende: Im kohlensauren Zustande ist es sehr schwer löslich, und muss ganz fein gerieben und mit vielem Wasser gekocht werden, wenn es sich darin auflösen soll.

Die Auflösung schmeckt und reagirt stark alkalisch. Wird dieselbe mit Kalkerdehydrat gekocht, so erhält man ätzendes Lithion, welches denselben brennenden Geschmack, wie ätzendes Natron und Kali, besitzt. Nach dem Abdampfen der Auflösung bleibt eine Salzmasse zurück, welche *Lithionhydrat* ist, und schon bei schwacher Glühhitze schmilzt. Erkaltet ist es im Bruche krystallinisch und wird an der Luft nicht feucht. Es löst sich im Wasser nur in geringer Menge auf, jedoch mehr als das kohlensaure Lithion.

Das Lithion muss, sowohl im ätzenden als im kohlensauren Zustande, im Silbertiegel geschmolzen werden, weil das Platin, selbst vom kohlensauren Salze, stark angegriffen wird, so dass sich die Anwesenheit des kohlensauren Lithions gewöhnlich dadurch zu erkennen giebt, dass der Platintiegel oberhalb der geschmolzenen Masse, wo er von der Luft getroffen wird, stark anläuft.

Das Lithion ist noch nicht in wasserfreiem Zustande dargestellt worden. Es besteht aus 1 Atom Lithium und 1 At. Sauerstoff, L̇; sein Atom wiegt 180,375, und es enthält in 100 Theilen 44,56 Lithium und 55,44 Sauerstoff. Es ist die sauerstoffreichste aller bekannten Basen. Sein Hydrat wird nicht im Schmelzen zersetzt, und besteht aus 1 At. Lithion und 1 At. Wasser, L̇Ḣ.

Zum Schwefel verhält sich das Lithium wie das Kalium und Natrium. Das *Schwefellithium* ist in hohem Grade pyrophorisch, wenn es durch Reduction von schwefelsaurem Lithion mit überschüssiger Kohle erhalten wird. Es ist in Wasser und in Alkohol löslich, und bedeutend mehr als das Hydrat. Es besteht aus 1 At. Lithium und 1 At. Schwefel, Ĺ:

sein Atom wiegt 281,540, und es enthält 28,45 Proc. Lithium und 71,55 Proc. Schwefel.

4. Ammonium.

Das Metall, welches den Gegenstand dieses Abschnitts ausmacht, ist kein einfacher, sondern ein zusammengesetzter Körper. Es besitzt aber in hohem Grade die Eigenschaften der alkalischen Metalle, und verhält sich diesen in allen Beziehungen so ähnlich, dass sogar die Salze, die es bildet, dieselben Formen wie die entsprechenden vom Kalium annehmen, also mit diesen, wie man sagt, isomorph sind. Wenn man daher die Eigenschaften der Körper in Betracht zieht, so kann man dem Ammonium keine andere Stelle anweisen, als unter den alkalibildenden Metallen, in deren Reihe dasselbe eben sowohl gehört, wie das Cyan, als zusammengesetzter Körper, in die Reihe der Salzbilder, obgleich diese im Uebrigen einfache Körper sind.

Nachdem Davy die feuerfesten Alkalien reducirt und gefunden hatte, dass sie Sauerstoff enthalten, versuchte er auch, diesen Bestandtheil im Ammoniak zu entdecken. Er glaubte auch wirklich anfangs gefunden zu haben, dass, wenn flüchtiges Alkali auf gewöhnliche Art durch elektrische Schläge zersetzt werde, es eine Quantität Sauerstoff abgäbe, die er gegen 0,1 vom Gewicht des Ammoniaks schätzte. Aber durch die genauesten Versuche haben Henry und A. Berthollet bewiesen, dass wasserfreies Ammoniakgas in diesem Falle nur Wasserstoffgas und Stickgas giebt, und dass das Gewicht dieser Gase demjenigen des zersetzten Ammoniakgases völlig entspricht.

Bei den Versuchen, die ich gleich nach der Entdeckung der Zersetzung der feuerfesten Alkalien, in Gesellschaft mit Herrn von Pontin, zur Reduction der feuerfesten Alkalien anstellte, hatten wir eine zu schwache Säule, als dass diese auf geschmolzenes und angefeuchtetes Kali hätte wirken können; wir wandten also Quecksilber als negativen Leiter an, wobei die Zersetzung leicht vor sich ging. Wir versuchten dann, diese Methode auch beim Ammoniak anzuwenden, dessen Zusammensetzung wir mit derjenigen der feuerfesten Alkalien gleichartig vermutheten, und wir fanden unsere Vermuthung, dass sich hier ebenfalls ein metallischer Körper im

Quecksilber absetzen würde, gegründet. Das Ammoniak wurde dabei weit leichter als Kali und Natron zersetzt. Mit den unsrigen gleichartige Versuche wurden in anderen Ländern zu derselben Zeit von Seebeck, Tromsdorff u. m. a. angestellt.

Auf den Boden einer offenen gläsernen Schale legt man ein wenig Quecksilber, und führt einen Drath von Eisen oder Platin vom negativen Pol der Säule ein; auf dieses Quecksilber wird concentrirtes, ätzendes Ammoniak gegossen, worein ein mit dem positiven Pol verbundener Platindrath so eingesenkt wird, dass er eine Linie vom Quecksilber absteht. Im ersten Augenblick giebt bloss der + Drath Gas, aber bald fangen Gasblasen sich auch vom Quecksilber zu entwickeln an; dieses schwillt auf, wird allmählig dick wie Butter, erhält eine silberweisse Farbe, und wird zu einem 5- bis 6mal grösseren Volumen ausgedehnt. Dieses jetzt nicht mehr flüssige Amalgam verwandelt sich beim Herausnehmen, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, sehr bald in Ammoniak und Quecksilber, welches letztere nun sein ursprüngliches Volumen wieder einnimmt. Diese Erscheinung scheint auf analoge Weise erklärt werden zu müssen, wie die unter gleichen Umständen statthabende Zersetzung der feuerfesten Alkalien, und es muss also ein metallischer Körper mit dem Quecksilber verbunden sein. Dieses Metall nennen wir Ammonium.

In grösserer Menge und in trockner Form lässt sich dieses Amalgam auf folgende Weise darstellen: In ein Stück Salmiak schneidet man eine runde Vertiefung, befeuchtet dieselbe mit Wasser, bringt eine Kugel Quecksilber hinein und setzt diese vermittelst eines Platindraths mit dem negativen Pole der elektrischen Säule in Verbindung, während man vom entgegengesetzten Pol einen Platindrath in den feuchten Salmiak hineinführt, und diesen dem Quecksilber so nahe bringt, wie es nur möglich ist, ohne es zu berühren. Die Quecksilberkugel schwillt nun in dem Grade auf, dass sie allmählig die ganze Grube ausfüllt und endlich weit darüber hervorragt.

Versucht man, das Ammoniak ohne Hülfe des Quecksilbers zu zerlegen, so erhält man nur Wasserstoffgas und Stickgas; aber wenn der negative Drath an der Spitze nur

durch eine dünne Quecksilberhaut amalgamirt ist*), so setzt sich in diesem Quecksilber Ammonium ab, wächst zu einer dunkeln, bleifarbigen, krystallinischen Verästelung aus, derjenigen, die sich bei der Reduction von Bleisalzen bildet, ähnlich, und nimmt an Volumen zu, bis dass es eine solche Leichtigkeit erhält, dass es sich vom Drathe losreisst und an die Oberfläche erhebt, wo es unter Gasentwickelung bald in Ammoniak verwandelt wird und eine kleine Quecksilberperle zurücklässt, die oft nicht $\frac{1}{200}$ des scheinbaren Volumens des Amalgams hat.

Auch ohne die Mitwirkung der Elektricität wird das Ammoniak vom Kaliumamalgam reducirt, wenn dieses entweder mit Pulver eines feuchten Ammoniaksalzes gemischt, oder wenn es in Auflösungen davon, oder in kaustisches Ammoniak gelegt wird. In verschlossenen Gefässen kann man dann ein Amalgam erhalten, welches mit Ammonium so stark imprägnirt wird, dass es auf der Flüssigkeit schwimmt. Am schönsten wird das Ammoniumamalgam erhalten, wenn man in ein Stück Salmiak eine Grube macht, die innere Oberfläche derselben gelinde anfeuchtet und dann einen Tropfen Kaliumamalgam hineinlegt. Das Ammoniumamalgam wächst dann bald hoch über die Grube hinaus.

Es ist noch nicht gelungen, Ammonium weder für sich allein, noch in Verbindung mit einem anderen Metalle als Quecksilber darzustellen; und das Amalgam, welches durch die Einwirkung der Elektricität erhalten wird, ist von so geringem Bestande, nachdem es aus der Kette der Säule genommen ist, dass keine genügenden Versuche damit vorgenommen werden können. Mit trockener atmosphärischer Luft geschüttelt, giebt dieses Amalgam Wasserstoffgas und Ammoniakgas, welche auch in Aether, Petroleum und Chlor entwickelt werden. Das Amalgam, welches man durch Reduction von gepulvertem Salmiak mit Kaliumamalgam erhält, und welches, vom Salze abgeschieden, in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäss gelegt wird, kann sogar bei einer hohen Temperatur lange aufbewahrt werden, weil die Gegenwart vom

*) Diess bewirkt man, wenn der Drath von Eisen oder Platin ist, dadurch, dass man die Spitze in Kalium-Amalgam taucht, und dann alles lose anhängende Quecksilber abwischt.

Kalium die Bestandtheile des Ammoniums besser zusammenzuhalten scheint.

Bis jetzt kennen wir also das metallische Ammonium nur in Verbindung mit Quecksilber, als Amalgam. Wenn dieses Amalgam gesättigt ist, so hat es eine bleigraue Farbe, ist krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit Hitze und Dampf zersetzt, wenn es recht viel Ammonium enthält. Weniger reich an Ammonium, ist es dick wie Butter, silberweiss, nicht flüssig, und kann geformt werden; es krystallisirt in cubischer Form, wenn es bis zum Gefrierpunkt abgekühlt wird; es amalgamirt weder Eisen noch Platin, und entwickelt, während seiner Verwandlung in Alkali, Wasserstoffgas, welches die Hälfte von dem Volumen des aus dem Amalgam wiedererzeugten Ammoniakgases beträgt. Davy fand, dass es $\frac{1}{12000}$ seines Gewichts Ammonium enthält; Thénard und Gay-Lussac dagegen geben an, dass sich das Gewicht des Quecksilbers bis zu $\frac{1}{1800}$ vermehrt hat; aber keine dieser Angaben kann auf Genauigkeit Anspruch machen. Es wird vom Aether und Alkohol weit schneller als vom Wasser zersetzt. Wasserstoffgas wird dabei abgeschieden und Ammoniak löst sich in der Flüssigkeit auf. Wie in diesem Falle das Alkali aus dem metallischen Körper gebildet wird, werde ich später auseinander zu setzen versuchen.

Das *Alkali Ammoniak* hat seinen Namen von *Sal ammoniacum*, Salmiak, erhalten, aus welchem dasselbe gewöhnlich bereitet wird. Der Salmiak wurde zuerst in Lybien, in der Provinz Ammonien, bereitet, von welcher jene Benennung ursprünglich herrührt.

Dieses Alkali kommt als Chlorammonium (Salmiak) bei manchen Vulkanen natürlich vor. In der unorganischen Natur bildet es sich bei den meisten Oxydationsprozessen, wo Wasser und Luft gleichzeitig auf den sich oxydirenden Körper wirken; zum Beispiel nach Chevallier's Versuchen, wenn man befeuchtete Eisenfeilspäne der Luft aussetzt; oder, nach Faraday, wenn gewisse sauerstoffhaltige Körper durch Kalium zersetzt werden. Man findet es in geringer, jedoch darstellbarer Menge in den natürlichen Eisenoxyden, in Thonarten und einigen anderen Mineralkörpern. In der organischen Natur wird es sowohl aus stickstofffreien Materien, wenn sie

sich auf Kosten der Luft oxydiren, in geringer Menge erzeugt als auch aus stickstoffhaltigen gebildet, wenn diese bei Ausschluss der Luft verwesen oder einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Auch bildet es sich nicht allein durch die Lebenskraft der Thiere und Pflanzen, sondern auch, wenn man thierische Substanzen mit anderen Alkalien oder alkalischen Erden behandelt. Man erhält es fast ausschliesslich aus organischen, besonders aus thierischen Stoffen, durch Destillation. Allein das hierdurch gewonnene Ammoniak ist, wie ich weiterhin beim Salmiak zeigen werde, ganz unrein und wird vorzüglich zur Bereitung dieses Salzes benutzt.

Das Ammoniak ist für sich bei gewöhnlicher Luft-Temperatur ein Gas; allein es wird leicht vom Wasser aufgelöst und kann dadurch in liquider Gestalt erhalten werden.

Das Ammoniak in Gasgestalt darzustellen, vermischt man 1 Th. fein gepulverten Salmiak mit 2 Th. fein geriebenem, ungelöschten Kalk in einem Fig. 1. Taf. II. ähnlichen Apparate. Man erhitzt die Retorte gelinde über Kohlenfeuer, wobei sich das Gas entwickelt, welches über Quecksilber aufgefangen wird. Die Erklärung von der Zersetzung des Salmiaks setzt eine Auseinandersetzung der Natur sowohl des Alkali's als des Metalles voraus. Es genüge daher vorläufig die Bemerkung, dass der Kalk, als stärkere Basis, das Ammoniak austreibt und seine Stelle einnimmt. Bei dieser Operation wird eine Portion Wasser entwickelt, welches man ehemals für das Krystallwasser des Salmiaks hielt. Will man das Gas ganz frei von Feuchtigkeit haben, so muss man entweder die Operation nicht länger fortsetzen, als bis sich im Retortenhalse Feuchtigkeit zu zeigen anfängt, oder das Gas zwischen dem Retortenhalse und der Leitungsröhre durch eine Röhre gehen lassen, welche mit kleinen Stücken von Kalihydrat gefüllt ist. (Chlorcalcium, welches gewöhnlich zum Trocknen der Gase angewandt wird, verschluckt das Ammoniakgas.)

Das erhaltene Ammoniakgas gehört zu den coërcibeln Gasen. Schon bei einer Temperatur von — 40° wird es ohne allen Druck zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt, welche einige Grade darüber in's Kochen kommt und wieder Gasgestalt annimmt. Bei + 10° kann es nach Faraday, durch

einen $6\frac{1}{2}$ Atmosphären entsprechenden Druck condensirt werden.

Am leichtesten erhält man das Ammoniakgas auf folgende Art condensirt: Man lässt Chlorsilber Ammoniakgas einsaugen, womit es ein festes Doppelsalz bildet. Dieses wird dann in eine, der bei der Condensirung des Cyangases erwähnten ähnliche Röhre gelegt, deren Oeffnung sogleich zugeblasen wird. Nach dem Erkalten wird sie mit Eis abgekühlt, und das Ende, worin das Doppelsalz liegt, gelinde erhitzt. Bei + 38° schmilzt es, und einige Grade darüber kommt es in's Kochen und giebt sein Ammoniak ab, welches sich in dem kalten Ende condensirt. Dasselbe ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches das Licht stärker als Wasser bricht, und dessen spec. Gewicht ungefähr 0,76 ist. Beobachtet man nun die Röhre, so findet man nach einer Weile, dass sich das vorher erhitzte Ende wieder von Neuem bis zu + 38° erwärmt, während das Ammoniak im anderen Ende in's Kochen geräth und daselbst eine starke Kälte erregt; diess dauert so lange, bis das Chlorsilber wieder alles Ammoniak aufgenommen und sich damit zu demselben Doppelsalze, wie zuvor, verbunden hat.

Das Ammoniakgas bewirkt auf Pflanzenfarben dieselbe Reaction, wie die Auflösung der vorhergehenden Alkalien. Bringt man in dasselbe, selbst sehr gut getrocknetes Reactionspapier, so wird darauf die seiner Farbe eigene Reaction hervorgerufen. Es hat einen starken und stechenden Geruch, erstickt die Thiere und verlöscht das Feuer. Ein hineingebrachtes brennendes Licht verlischt, nimmt aber einen Augenblick vorher von dem wenigen Ammoniakgas, welches mit verbrennt, eine grosse gelbliche Flamme an. Wenn man Ammoniakgas durch eine feine Röhre ausströmen lässt, so kann es im Sauerstoffgas entzündet werden und darin mit einer kleinen gelben Flamme brennen.

Das specifische Gewicht dieses Gases, mit dem der Luft verglichen, ist = 0,5912. Das Lichtbrechungs-Vermögen desselben verhält sich zu dem der Luft = 2,16851 : 1,0000, und seine absolute Brechungskraft beträgt 0,000762349. Es wird vom Wasser, selbst in dessen gefrorenem Zustande, begierig eingesogen; legt man ein wenig Eis oder Schnee in das Gas, so wird es augenblicklich absorbirt, der Schnee

schmilzt und es entsteht Kälte, weil zum Schmelzen des letztern mehr Wärmestoff erfordert wird, als das Gas bei seiner Verdichtung hergiebt.

Um ätzendes liquides Ammoniak zu bereiten, mengt man in einer Retorte von Glas, Steingut oder auch von Eisen, welche tubulirt und mit einem Sicherheitsrohre versehen ist, 1 Theil fein zerstossenen Salmiak mit 2 Theilen fein geriebenem ungelöschten Kalk. Man kittet hierauf an die Retorte einen tubulirten Glaskolben, in dessen Tubulus eine lange, niederwärts gebogene Glasröhre luftdicht eingesetzt ist, wie Fig. 1. Taf. III. zeigt. Dieses Rohr wird bis auf den Boden einer Flasche geführt, die zur Hälfte mit reinem destillirten Wasser gefüllt ist, welches während des Versuches beständig durch Eis oder Schnee, oder, in dessen Ermangelung, mit oft wechselndem frischen Quellwasser kalt gehalten wird. Die Oeffnung der Flasche kann man mit einem Korke verschliessen, und das Rohr durch diesen durchführen; doch darf es nicht völlig luftdicht verschlossen werden. Die Retorte wird im Sandbade einer allmählig steigenden Hitze ausgesetzt, bis beim Glühen ihres Bodens keine Luftblasen mehr durch das Rohr in die Flasche getrieben werden. Das Ammoniakgas führt anfangs die im Destillir-Apparat befindliche atmosphärische Luft mit sich fort; dabei geht gewöhnlich etwas Ammoniakgas verloren, allein das meiste davon wird vom Wasser aufgenommen. In der Folge verkleinern sich die durch das Wasser in der Flasche aufsteigenden Luftblasen in demselben Verhältniss, wie die dem Gase beigemengte Luft abnimmt, und endlich werden sie mit einem eigenen Ton vom Wasser eingesogen. Dessen ungeachtet bleibt gewöhnlich noch ein Minimum von atmosphärischer Luft zurück, welche beim Einsaugen einer jeden Gasblase auf die Oberfläche des Wassers steigt. Die Flasche wird dabei warm, und es würde ein Theil des vom Wasser aufgenommenen Ammoniakgases wieder verdunsten, wenn sie nicht fortdauernd abgekühlt würde. Je kälter man sie halten kann, desto mehr Ammoniakgas kann das Wasser darin aufnehmen. Zuletzt fangen die Gasblasen an, durch die Flüssigkeit durchzugehen, ohne absorbirt zu werden. Das Wasser ist nun gesättiget und ziemlich um die Hälfte seines Volumens ausgedehnt. Man wechselt nun die Flasche mit

einer andern. Ein Pfund Salmiak giebt so viel Ammoniak, dass ungefähr $\frac{2}{3}$ Pfund eiskaltes Wasser davon bis zum höchsten Grade gesättiget werden. Im Allgemeinen erhält man es hinlänglich stark, wenn man auf jedes Pfund Wasser ein Pfund Salmiak nimmt. Manche geben $1\frac{1}{2}$ Pfund Wasser an; diess ist jedoch zuviel. Das erhaltene flüssige Ammoniak wird in einer Glasflasche mit einem gut passenden Glaspfropfe aufbewahrt. Die in der Retorte zurückbleibende Masse besteht aus Chlorcalcium und überschüssigem Kalke. Das erstere, das oft zu gebrauchen ist, wird mit Wasser ausgelaugt und bis zur Trockenheit abgedampft.

Man bereitet auch das ätzende Ammoniak durch Destillation in gusseisernen Cylindern, aus welchen das Gas durch ein Rohr in eine tubulirte gläserne Vorlage geleitet wird, um hier das während der Operation entbundene Wasser abzusetzen, und dann, auf die vorige Weise durch den Tubulus der Vorlage in das destillirte Wasser geht. Auf diese Weise werden die Glasretorten erspart, die selten mehr als eine Operation aushalten.

Flüssiges Ammoniak, oder die Auflösung des Ammoniaks im Wasser, hat den eigenthümlichen durchdringenden Geruch des Gases, wie er vom Salmiakspiritus und anderen ammoniakalischen Apotheker-Präparaten allgemein bekannt ist. Es hat einen scharfen, laugenartigen Geschmack und zieht Blasen auf Zunge und Haut. Wenn man es schnell bis zu $+ 40^{0}$ abkühlt, so erstarrt es zu einer undurchsichtigen, gallertartigen Masse; bei langsamer Abnahme der Temperatur bis zu diesem Grade von Kälte schiesst es aber in langen, seidenartigen, glänzenden Nadeln an. Es lässt sich vermuthen, dass diese Krystalle dem krystallisirten Hydrate eines feuerfesten Alkali's entsprechen.

Wenn sein specifisches Gewicht ungefähr 0,91 beträgt, so kommt es bei $+ 45^{0}$ in's Kochen und das Gas entweicht; dieser Siedepunkt steigt aber höher und höher, je mehr die Luft über der Oberfläche der Flüssigkeit mit Ammoniakgas gesättigt wird, und je weniger das Wasser Ammoniak enthält, so wie es auch bei einem geringeren specifischen Gewichte, als 0,91, bei einer niedrigeren Temperatur, als $+ 45^{0}$, in's Sieden kommt. Nach Dalton's Versuchen kommt eine, beim Gefrierpunkte mit Ammoniakgas völlig gesättigte

Flüssigkeit schon bei + 10° in's Sieden. Flüssiges Ammoniak ist leichter als Wasser, und je leichter es ist, desto mehr enthält es Ammoniak. Es ist schwierig, seinen Gehalt an wasserfreiem Ammoniak zu bestimmen, und die Angaben darüber sind höchst verschieden. Die zuverlässigsten sind folgende von H. Davy, (die mit einem Sternchen bezeichneten sind durch Versuche gefunden, die übrigen nach diesen berechnet):

Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.	Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.
0,8720*	32,5	0,9000	26,00
0,8875	29,25	0,9054*	25,37
0,9166	22,07	0,9545	11,56
0,0255	19,54	0,9597	10,82
0,9326	17,52	0,9619	10,17
0,9385	15,88	0,9619	9,60
0,9435	14,53	0,9692*	9,50
0,9476	13,46	0,9639	9,09
0,9513	12,40	0,9713	7,17

Scheele beobachtete zuerst, dass das Ammoniak leicht zerlegbar sei, und dass dabei Wasserstoffgas und Stickgas hervorgebracht werden; diese Angaben bestätigte späterhin Berthollet, welcher das Verhältniss, in welchem sich Wasserstoff und Stickstoff darin befinden, ziemlich genau bestimmte. Die gewöhnlichste Art, das Ammoniak zu zerlegen, ist, elektrische Funken hindurch zu leiten. Durch jeden Funken wird ein kleiner Theil des Gases zersetzt und dessen Volumen dadurch vermehrt; je grössere Mengen des Gases aber zerlegt werden, desto schwieriger wird zuletzt die Zersetzung, so dass auf diese Weise vielleicht niemals das ganze Quantum in seine Bestandtheile zerlegt werden möchte. Man hat jedoch gefunden, dass derjenige Theil, welcher zerlegt wird, seinen Umfang genau verdoppelt, so dass man z. B. aus 100 Cubikzoll Ammoniakgas 200 Cubikzoll eines Gemenges erhalten hat, welches aus 150 Cubikzoll Wasserstoffgas und aus 50 Cubikzoll Stickgas besteht. Hiernach beträgt das relative Verhältniss ihrer Gewichte 82,544 Theile Stickstoff gegen 17,456 Theile Wasserstoff. Ueber die Richtigkeit dieser Angabe hat man viel gestritten, und sehr glaubwür-

dige Chemiker haben versichert, dass sie aus 100 Cubikzoll Ammoniakgas nicht mehr als 133 Cubikzoll Wasserstoffgas und 47 Cubikzoll Stickgas erhalten könnten. Ein Umstand aber, welcher die erstere Angabe bestärkt, ist der, dass, wenn man sich 150 Cubikzoll Wasserstoffgas und 50 Cubikzoll Stickgas zur Hälfte ihres ursprünglichen Volumens zusammengedrückt denkt, so dass sie nun zusammen nur 100 Cubikzoll ausmachen, ihr specifisches Gewicht dann 0,5912 betragen wird. Bei den unmittelbaren Wägungen von Ammoniakgas hat man aber sein spec. Gewicht zwischen 0,590 und 0,5967 erhalten, und ausserdem ist dieser Punkt durch erneuerte Untersuchungen ausser allen Zweifel gesetzt worden, sowohl durch genauere Versuche mit elektrischen Schlägen, als durch Verbrennung eines durch den elektrischen Funken entzündeten Gemenges von Ammoniakgas und Stickoxydulgas.

Wird das Ammoniakgas durch eine glühende Röhre geleitet, so wird es durch die Hitze zerlegt. Ist die Röhre von grösserem Durchmesser, so geht ein grosser Theil des Gases unzerlegt hindurch. Thénard hat gefunden, dass, wenn man in die glühende Röhre Dräthe von Eisen, Kupfer, Gold, Silber oder Platin eingelegt, das Gas weit leichter und vollkommner, als in der leeren Röhre, zersetzt wird. Die Metalle üben diese zerlegende Kraft ungleich stark aus. Das Eisen zersetzt das Gas schon bei mässiger Hitze vollkommen und augenblicklich, wogegen Platin, selbst bei ganz hoher Temperatur, noch einen grossen Theil Gas unzerlegt durchlässt. Manche Metalle werden dabei etwas verändert; das Eisen wird spröde und weniger geschmeidig; das Kupfer gelb, hier und da in's Weisse fallend, und so mürbe, dass es bei der leisesten Biegung bricht. Dessen ungeachtet nehmen die Metalle dabei nicht bedeutend am Gewichte zu; Kupfer hatte nach 24stündigem unausgesetzten Ueberströmen von Ammoniakgas bei Glühhitze, nach Savart's Versuchen, um nicht mehr als 0,0031 seines anfänglichen Gewichts zugenommen. Es ist nicht wahrscheinlich, dass diese verschiedene Beschaffenheit der Metalle vor und nach diesem Verfahren bloss von ihrer verschiedenen Aggregationsform abhängen sollte, weil sonst die Wärme allein dasselbe hervorbringen würde. Despretz hat zu beweisen gesucht, dass die bei diesen Versu-

chen stattfindende Zersetzung des Ammoniakgases durch Eisen oder Kupfer darauf beruhe, dass sich diese Metalle mit Stickstoff verbinden; nach seiner Angabe nahm bei seinen Versuchen das Eisen, als es 6 bis 8 Stunden lang in einem anhaltenden Strom von Ammoniakgas gelinde geglüht wurde, um 5 bis $11\frac{1}{2}$ Proc. an Gewicht zu. Es war weisser und spröde geworden, und sein specifisches Gewicht hatte sich auf 5 vermindert. Das Gewicht des Kupfers dagegen fand er wenig verändert, sein spec. Gewicht aber zu 5,5 vermindert. Er nimmt an, das Kupfer verbinde sich im ersten Augenblick mit Stickstoff, und lasse denselben im nächsten wieder fahren. Gold und Platin werden vom Ammoniakgas nicht verändert. Die Versuche, durch welche Despretz zu beweisen suchte, dass sich das Eisen mit Stickstoff verbunden habe, waren folgende: als das Eisen in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht und das Gas von dem Eisen in Veilchensyrup geleitet wurde, wurde dieser grün, in Folge der Reaction des Ammoniaks. Als das Eisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wurde, so fand sich in dem entwickelten Wasserstoffgas eine Beimengung von Stickgas, und aus der entstandenen Auflösung konnte durch Zusatz von Kali oder Kalk Ammoniak entwickelt werden. — Despretz's Untersuchung lässt viel zu wünschen übrig. Wir werden weiter unten sehen, dass Kalium und Natrium ebenfalls das Ammoniakgas zersetzen, wenn sie darin erhitzt werden, und dass sie sich dabei sowohl mit Stickstoff als mit Wasserstoff verbinden. Möglicherweise könnte sich das Eisen analog verhalten. Jedenfalls ist diese Materie ein interessanter Gegenstand für neue und gründliche Untersuchungen.

Vermischt man Ammoniakgas in einem gewissen Verhältnisse mit Sauerstoffgas, so ist das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündlich. 100 Maass Ammoniakgas erfordern 75 Maass Sauerstoffgas, um mit Explosion zu verbrennen, und bilden dabei Wasser und Stickgas. Nimmt man mehr Sauerstoff, so wird immer zugleich ein geringer Theil Salpetersäure erzeugt, und nimmt man weniger Sauerstoff, so bleibt ein Theil von dem Wasserstoffe des Ammoniaks unverbrannt, ungeachtet das Alkali durch die Hitze in Stickgas und Wasserstoffgas zerlegt wird. Nach Bischof's Erfahrung wird immer Salpetersäure bei Verbrennung des Am-

moniaks mit Sauerstoffgas gebildet, selbst wenn die Menge des letzteren nicht hinreicht, um allen Wasserstoff zu verbrennen. Für die Grenzen der Möglichkeit einer Verbrennung mit Sauerstoffgas fand Bischof das Minimum, wenn 1 Volumen Ammoniak mit 0,6, und das Maximum, wenn es mit 3,17 seines Volumens Sauerstoffgas vermischt ist.

Vom Chlor wird das Ammoniak ebenfalls zerlegt, indem Salmiak gebildet wird und Stickstoff in Gasgestalt zurückbleibt. Vermengt man beide in Gasform mit einander, so fährt eine weisse Flamme durch das Gefäss. Leitet man Chlorgas in concentrirtes flüssiges Ammoniak, so entzündet sich jede in die Flüssigkeit eindringende Blase mit einem Knalle, jedoch ohne Umherwerfen der Flüssigkeit. Dieser Versuch ist gefahrlos, ob man gleich wegen des Knalles jeden Augenblick das Zerspringen des Gefässes befürchten sollte. Ist das Ammoniak verdünnt, so geschieht die Zerlegung weniger schnell, ohne Feuer, und mit langsamer Entwickelung von Stickgas, welches auf diese Weise in bedeutender Menge rein erhalten werden kann.

Ammoniak verbindet sich mit Jod, wenn beide in trockener Form mit einander in Berührung kommen. Das Jod absorbirt das Gas und verwandelt sich damit in ein anfangs dickes, schwarzes, fast metallisch glänzendes Liquidum, welches, nach Landgrebe, die Flüssigkeit von Wasser erlangt, sobald es mit Ammoniakgas gesättigt wird. Diese Flüssigkeit lässt sich verflüchtigen, ohne zu detoniren. Von Wasser wird sie zersetzt; es löst sich Jodammonium auf, zuweilen braun gefärbt von überschüssigem Jod; und es bleibt explodirender Jodstickstoff in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück. Setzt man das flüssige Jodammoniak der Luft aus, so verflüchtigt sich ein Theil Ammoniak, und es bleibt, nach Landgrebe, ein hellbraunes Pulver zurück, welches sehr heftig detonirt, und ein wasserfreies inniges Gemenge von Jodstickstoff und Jodammonium zu sein scheint. Ob sich das Ammoniak ohne Zersetzung mit dem Jod verbindet, ist nicht bekannt; es ist aber wahrscheinlich, dass die dunkle Flüssigkeit eine Auflösung von Jodstickstoff in einem basischen Jodammonium-Salz, und dabei eine analoge innere Veränderung vorgegangen sei, wie wenn sich Jod oder Schwefel mit den Sauerstoffbasen verbinden.

Man

Man hat versucht, aus Stickgas und Wasserstoffgas durch Abkühlung und Zusammendrückung Ammoniak zu bilden, jedoch ohne Erfolg. Wenn man dagegen Zinn oder Eisen in verdünnter Salpetersäure auflöst, so wird durch die Oxydation des Metalles sowohl die Säure als das Wasser zerlegt; der Stickstoff der erstern und der Wasserstoff des letztern verbinden sich zu Ammoniak, und man findet in der Auflösung salpetersaures Ammoniak. Das oxydirte Zinn wird von der Säure nicht aufgelöst, und es bleibt stets dieses Salz in der Flüssigkeit; das Eisen wird fast gänzlich von dem neugebildeten Ammoniak gefällt, wenn man die Säure mit mehr Eisenspänen digerirt, als sie aufzulösen vermag.

Wenn man Ammoniakgas mit irgend einer gasförmigen Säure, z. B. Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w., vermengt, so wird es sogleich condensirt und bildet einen schneeähnlichen Niederschlag von kohlensaurem Ammoniak oder von Salmiak. Dabei condensirt sich das Ammoniakgas entweder mit seinem halben oder mit seinem ganzen oder doppelten Volumen der gasförmigen Säure. Derselbe Niederschlag bildet sich in der Luft über flüchtigen Säuren, wenn man sie in die Nähe einer Flüssigkeit bringt, welche freies Ammoniak enthält. Diese Reaction ist so bedeutend, dass, wenn eine Flüssigkeit so wenig davon enthält, dass es auf keine andere Art bemerkt werden kann, es sogleich dadurch entdeckt wird, wenn man einen mit Salpeter- oder Essigsäure angefeuchteten Glasstöpsel nahe über die Oberfläche der Flüssigkeit bringt, wobei sich ein lichter Rauch um den Stöpsel herum zeigt.

Das Ammoniak verbindet sich mit dem Schwefel und mit dem Phosphor. Von der ersten dieser Verbindungen wird bei Gelegenheit des Schwefelammoniums die Rede sein. Die letztere erhält man, wenn man trockenen und reinen Phosphor über Quecksilber der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzt, wobei das Gas verschluckt und der Phosphor in einen dunklen, fast pulverartigen Körper verwandelt wird, dessen Eigenschaften bis jetzt noch nicht weiter untersucht sind.

Das Ammoniak löst verschiedene Metalloxyde auf, und giebt mit einigen derselben sehr merkwürdige Zusammensetzungen. So sind Knallgold und Knallsilber Verbindungen der

Oxyde dieser Metalle mit Ammoniak. Ich werde sie in der Folge beschreiben. Ihre knallende Eigenschaft hat ihnen den Namen gegeben und rührt daher, dass sie bei höherer Temperatur zerlegt werden, der Wasserstoff des Alkali's auf Kosten des Sauerstoffs des Oxyds verbrennt, und das neugebildete Wasser nebst dem Stickgase, welche im Augenblicke des Verbrennens von der Hitze sehr ausgedehnt sind, eine Explosion verursachen.

Thierische Stoffe werden von Ammoniak wenig angegriffen oder verändert, und sehr wenige werden davon aufgelöst. — Es hat schwächere Verwandtschaften als die feuerfesten Alkalien.

Das Ammoniak wird zu verschiedenem Behufe benutzt und sehr häufig, unter mehreren verschiedenen Gestalten, als äusseres und inneres Heilmittel angewandt.

Ehe ich zur Auseinandersetzung der theoretischen Gesichtspunkte komme, von welchen sowohl das Metall Ammonium, als das Alkali Ammoniak betrachtet werden können, will ich eine damit im nächsten Zusammenhange stehende Erscheinung besonders erwähnen, nämlich:

Das Verhalten des Kaliums (oder Natriums) in Ammoniakgas. Thénard und Gay-Lussac haben gezeigt, dass, wenn eine gläserne Retorte mit trockenem Ammoniakgas gefüllt wird, und man mit einem Eisendrathe eine Portion Kalium oder Natrium durch das Quecksilber in die Retorte hineinführt, das Metall das Ammoniakgas langsam einsaugt, wobei es sich mit einer weissen Rinde überzieht. Wird es über einer Weingeistlampe erhitzt, so geschieht das Einsaugen schneller, die weisse Farbe geht in's Dunkelgelbe über, und die Oberfläche des Metalls wird endlich glänzend und rein, während dass die neugebildete Verbindung eine grünliche Farbe erhält, in Schmelzen geräth und an den Seiten herunterfliesst. Wird der Versuch fortgesetzt, bis dass alles Kalium oder Natrium verschwunden ist, so findet man, dass das Metall einen Theil des Ammoniakgases eingesogen und einen Theil in der Art zerlegt hat, dass eine Quantität Wasserstoffgas davon frei geworden ist, welche der Menge nach derjenigen entspricht, die das Metall aus dem Wasser entbunden haben würde. Davy behauptet jedoch, dass nach den Versuchen, die er mit Sorgfalt hierüber

angestellt habe, sich bei der Zersetzung des Ammoniaks von Kalium immer $\frac{1}{23}$ weniger Wasserstoff entwickele, als bei Zersetzung des Wassers. Er fand, dass 8 Gran Kalium, unter Entwickelung von $8\frac{1}{8}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, 16 Cubikzoll Ammoniakgas einsaugen, da sie dagegen aus dem Wasser $8\frac{1}{2}$ Cubikzoll Wasserstoffgas entbinden. Der neu gebildete Körper hat nach der Abkühlung folgende Eigenschaften: Er ist dunkel-olivengrün von Farbe, hat einen krystallinischen Bruch, und ist in dünnen Kanten durchscheinend-hellbraun. Er sinkt in Sassafrassöl unter, und ist also schwerer als Wasser. Er schmilzt bei einem etwas höheren Wärmegrade, als $+ 100^{\circ}$, und ist Nichtleiter der Elektricität. In Sauerstoffgas brennt er, giebt Kalihydrat und Stickgas. An der Luft zerfliesst er langsam, ohne Sauerstoff zu absorbiren, und stösst Ammoniak aus. In Petroleum soll er verwahrt werden können. Er wird in Wasser mit Heftigkeit zersetzt, giebt Kali, Ammoniak und, nach Davy's Versuchen, eine kleine Quantität Wasserstoffgas. Thénard und Gay-Lussac sprechen von keinem dabei entwickelten Gase. Ist Davy's Angabe richtig, so muss in Wasser eben so viel Wasserstoffgas entwickelt werden, wie Kalium bei seiner Einwirkung auf Ammoniak weniger entwickelt, als bei seiner Oxydation in Wasser. Man würde die Muthmaassung hegen können, dass bei Davy's Versuchen irgend eine Quantität Kalium nicht mit Ammoniak gesättigt worden ist, dadurch, dass der olivenfarbige Körper im Ammoniakgas nicht lange genug erhitzt war. — Es ist noch nicht möglich, zu bestimmen, was dieser Körper eigentlich sei, und wie man ihn zusammengesetzt betrachten soll. Gay-Lussac und Thénard betrachten ihn als eine Verbindung von Stickstoffkalium mit Ammoniak, d. h. mit Wasserstoffstickstoff, und nennen ihn *Azoture ammoniacal de potassium*, und es scheint aus ihren Versuchen zu folgen, dass dieselbe Quantität Kalium immer eine und dieselbe Menge Wasserstoffgas entwickelt, aber dass sie, je nachdem die Temperatur bei seiner Bildung höher oder niedriger war, geringere oder grössere Quantitäten Ammoniak absorbiren kann. Es ist jedenfalls einleuchtend, dass das darin enthaltene Kalium, während seiner Oxydation in Wasser, gerade die Quantität Wasserstoffgas entwickeln muss, die nöthig ist,

um den mit Kalium verbundenen Körper als Ammoniak wieder herzustellen.

Wenn man diesen olivenfarbigen Körper bis zum gelinden Glühen erhitzt, so giebt er Ammoniak, Wasserstoffgas und Stickgas, letzteres in demselben Verhältnisse zum Wasserstoffgase wie im Ammoniak, und es bleibt endlich ein dunkelgrauer, beinahe schwarzer, graphitähnlicher Körper, welcher nicht schmilzt, und der bei stärkerem Glühen dem Glase, worin der Versuch angestellt wird, eine schwarze Farbe ertheilt, zurück. Ein Theil davon sublimirt sich, und auch dieser färbt das Glas schwarz. Nach der Abkühlung ist dieser Körper spröde, giebt ein dunkelgraues Pulver, leitet die Elektricität, ist völlig undurchsichtig, entzündet sich in der Luft, ohne vorher erhitzt zu sein, und brennt mit dunkelrother Flamme. Mit Wasser angefeuchtet, giebt er ohne Gasentbindung Kali und Ammoniak. Er verbindet sich mit Schwefel und Phosphor, und diese Verbindungen geben Kali und Ammoniak, wenn sie mit Wasser zersetzt werden. Dieser Körper verbindet sich nicht mit Quecksilber. — Thénard und Gay-Lussac betrachten den Verlauf dieser Operation folgendermaassen: Die Verbindung des Ammoniaks mit Stickstoffkalium wird zerlegt, und das Alkali theils unverändert ausgetrieben, theils von der Hitze in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt; der Stickstoff, welcher bei der Bildung des olivenfarbigen Körpers sich von seinem Wasserstoff trennte, bleibt in Verbindung mit der ganzen Quantität des Kaliums allein zurück und bildet das Stickstoffkalium. Es ist einleuchtend, dass, wenn dieses sich in Wasser oxydirt und der Wasserstoff genau hinreicht, um mit dem Stickstoffe Ammoniak zu bilden, das Kalium mit $\frac{1}{6}$ so viel Stickstoff verbunden sein muss, als nöthig ist, um die zur Sättigung des Kali's erforderliche Salpetersäure zu bilden. Auch das Natrium bringt ein entsprechendes Stickstoffnatrium hervor.

Auf einer anderen Seite scheinen Davy's Versuche über diesen Gegenstand sich gar nicht mit dieser Ansicht vereinigen zu lassen. Er liess eine Quantität des schwarzen Körpers, den er durch die Einwirkung von 8 Gran Kalium auf Ammoniakgas, und durch das Ausglühen der neugebildeten grünen Masse erhalten hatte, in einer mit Wasser angefüllten gläsernen Glocke durch Wasser oxydiren, und er-

hielt dabei Kali, Ammoniak und $\frac{21}{100}$ Cubikzoll Wasserstoffgas, oder ungefähr so viel, wie er gefunden hatte, dass Kalium aus Ammoniak weniger als aus Wasser entwickelt. Er fand weiter, dass, wenn die olivenfarbige Masse in einer eisernen Röhre bis zum völligen Weissglühen erhitzt wird, man mehr Wasserstoffgas und weniger Stickgas bekommt, als das Ammoniak hätte geben müssen; es bleibt Kali in der eisernen Röhre zurück, und das überschüssig zugesetzte Kalium wird sublimirt. Mischt man den olivenfarbigen Körper mit mehr Kalium und erhitzt ihn in einer eisernen Röhre schnell bis zum Weissglühen, so erhält man noch mehr Wasserstoffgas und weniger Stickgas; und umgekehrt, wenn der olivenfarbige Körper in einer Röhre von Platin erhitzt wird, wo er sich über eine grosse Oberfläche verbreiten kann, erhält man das Ammoniak beinahe unzersetzt wieder, wobei das Kalium sich mit dem Platin zu einer metallischen Legirung verbindet. Die Bildung von Kali in diesen Versuchen würde einen Sauerstoffgehalt im Ammoniak voraussetzen, und die durch Zusatz von mehr Kalium verringerte Menge des Stickgases und vermehrte Menge des Wasserstoffgases liesse eine Reduction des Stickstoffs zu Wasserstoff durch Entziehen von Sauerstoff vermuthen. Ich muss jedoch hinzufügen, dass Davy selbst in späteren Schriften auf die Resultate dieser Versuche weniger zu halten scheint, ohne jedoch anzugeben, dass er sie mit einem veränderten Resultate wiederholt habe.

Es giebt zwei Arten, die Zusammensetzung des Ammoniaks zu betrachten und diese Erscheinungen zu erklären. Wir haben gesehen, dass die feuerfesten Alkalien, gleichen Zersetzungsversuchen in der elektrischen Säule unterworfen, ebenfalls das Quecksilber amalgamiren, dass dieses Amalgam leicht ist, dass es krystallisirt, wenn es nur kleine Quantitäten des reducirten Metalls enthält u. s. w. Die Analogie führt also geradesweges zu der Erklärung der Erscheinungen bei der Bildung des Ammoniumamalgams, dass es von einer ähnlichen Reduction abhängt, wobei Sauerstoff auf der positiven Seite angezogen wird (oder den Wasserstoff in einem Theile Ammoniak oxydirt, welches hier dasselbe ist), und auf der negativen Seite ein Metall mit Quecksilber zum Amalgam sich verbindet. Uebrigens, welche

Ansicht man auch über die Natur des Stickstoffs und des Wasserstoffs haben mag, so muss doch ein Jeder, der die Sache consequent betrachtet, die Richtigkeit dieser Folgerung zugeben. Da der Wasserstoff und der Stickstoff nicht dieselben Grundstoffe enthalten, so muss das mit Quecksilber verbundene Metall zusammengesetzt sein, und hier theilten sich die Ansichten in den Erklärungen in zwei entgegengesetzte:

1) Einerseits lässt sich vermuthen, dass der mit dem Quecksilber verbundene Körper, das Ammonium, ein aus Wasserstoff und dem muthmaasslichen Radikal des Stickstoffs, dem Nitricum, zusammengesetztes Metall sei, und dass, wenn Ammonium zu Ammoniak oxydirt wird, es sich mit so viel Sauerstoff verbindet, als nöthig wäre, um das Nitricum in Stickstoff zu verwandeln, so dass, wenn das Alkali durch eine höhere Temperatur zersetzt wird, sich das Nitricum mit dem ganzen Sauerstoffgehalt in Stickstoff verwandelt, und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Diese Vermuthung wird von allen Berechnungen aus der Lehre von den chemischen Proportionen unterstützt, weil diese dieselbe Quantität Sauerstoff im Stickstoff anzeigen, man mag es entweder von der Sättigungscapacität des Ammoniaks als Basis berechnen, oder aus der Sättigungscapacität der Salpetersäure oder der salpetrigen Säure, besonders in ihren basischen Salzen. In diesem Falle wäre das Ammoniak aus 53,4 Th. Metall und 46,6 Th. Sauerstoff, und das Ammonium aus 32,56 Th. Wasserstoff und 67,44 Th. Nitricum zusammengesetzt. — Diese Vorstellungsart hat aber das gegen sich, dass die angeführten Berechnungen nur Möglichkeiten darstellen, aber keine entscheidenden Beweise sind; und bisher ist es auf keine Weise gelungen, den Stickstoff zu zersetzen oder Sauerstoff daraus zu ziehen, wenn die im Vorhergehenden angeführten Versuche von Davy als unzuverlässig oder unrichtig angesehen werden.

2) Gay-Lussac und Thénard haben zu zeigen gesucht, dass, wenn das Quecksilber amalgamirt wird, es sich mit Wasserstoffgas und Ammoniakgas verbindet, und sie scheinen damit eine wirkliche Auflösung dieser Gase im flüssigen Metall zu verstehen. Aber ohne eine solche Auflösung zu bestreiten, dürfte die Vorstellung davon in sofern

verändert werden müssen, dass bei dieser Gelegenheit ein zusammengesetzter metallartiger Körper aus Stickstoff, mit mehr Wasserstoff, wie im Ammoniak, gebildet wird, und dass der Wasserstoff des durch die elektrische Säule zersetzten Wassers sich auf der negativen Seite mit dem Ammoniak verbindet und das Metall darstellt, von welchem das Quecksilber amalgamirt wird. Diese Vorstellung hat zwar keine, mit der Erklärung von der Reduction der feuerfesten Alkalien, in Berührung mit dem Quecksilber, directe Analogie, aber sie wird von den Versuchen mehr unterstützt. Thénard und Gay-Lussac liessen eine Quantität des Amalgams, das man erhält, wenn Kaliumamalgam Salmiak zersetzt, durch Quecksilber in ein Barometer aufsteigen. Als es in den luftleeren Raum kam, wurde es zersetzt und gab Ammoniakgas, mit Wasserstoffgas vermischt, welche sich wie 10 : 4 verhielten. Dieses relative Verhältniss dürfte indessen nicht richtig sein, weil die 10 Volumentheile Ammoniak 15 Volumentheile Wasserstoffgas enthalten, wovon 4 kein Submultipel ist; aber es kann ein Beobachtungsfehler sein, denn wenn das Verhältniss wie 10:5 ist, so hat das Ammoniak im Metall $\frac{1}{3}$ so viel Wasserstoff aufgenommen, wie es vorher enthielt, und das Ammonium wäre zusammengesetzt aus 1 Volumen Stickgas und 4 Volumen Wasserstoffgas. Dieser und noch mehrere Versuche von Thénard und Gay-Lussac, um zu zeigen, dass das Ammoniumamalgam Ammoniak und Wasserstoff enthält, würden entscheidend sein, wenn nicht, wie wir gesehen haben, die Menge des Ammoniums im Quecksilber so gering wäre, dass eine beinahe unvermeidliche Spur von Feuchtigkeit hinreichend ist, es im Sinne der ersten Vorstellungsart zu Ammoniak zu oxydiren, wodurch das scheinbare Resultat einer auf einmal sich ereignenden Entbindung von Ammoniakgas und Wasserstoffgas sich ergeben muss. Die Versuche mit Kalium in Ammoniakgas werden wahrscheinlich, wenn sie später mit besonderer Rücksicht hierauf erneuert werden, mehr positive Gründe zu dem, was man als die richtigste Erklärung über diesen Gegenstand ansehen muss, abgeben. Ist die zuletzt angeführte Ansicht die richtigste, was wohl jetzt für das Wahrscheinlichste angesehen werden kann, so dürften daraus folgende Schlüsse gezogen werden können:

1) Das Kalium kann sich mit Stickstoff verbinden, und bildet damit den graphitähnlichen Körper. Dieser besteht, nach dem oben Angeführten, aus 3 Atomen Kalium und 1 At. Stickstoff, K^3N, und enthält in 100 Theilen 94,319 Kalium und 5,681 Stickstoff.

2) 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff bilden das Ammoniak. Sein Atom wiegt 107,237 und wird durch NH^3 ausgedrückt; mit anderen Körpern aber verbindet es sich gewöhnlich zu einem Doppelatom, welches 214,474 wiegt, und durch $\dot{N}H^3$ ausgedrückt wird.

Wenn, wie es wahrscheinlich ist, der olivenfarbene Körper, der sich mit Kalium und Ammoniakgas bildet, aus 1 Atom Kalium und 1 Doppelatom Ammoniak besteht, woraus das Kalium eben so viel Wasserstoff entwickelt hat, als dieselbe Quantität bei ihrer Oxydation in Wasser entwickelt, nämlich 1 Doppelatom Wasserstoff, so besteht der olivenfarbene Körper aus $K+\dot{N}H^2$. Diese problematische Verbindung aus 1 Doppelatom Stickstoff und 2 Doppelatomen Wasserstoff, $\dot{N}H^2$, die für sich noch nicht dargestellt werden konnte, existirt, wie man zu vermuthen Ursache hat, auch in anderen Verbindungen, und man hat angefangen, sie *Amid* zu nennen. Wenn diese Ansicht begründet ist, so könnte der olivenfarbene Körper Kaliumamid, Natriumamid genannt werden. Da unsere Kenntnisse davon bis jetzt nur in wahrscheinlichen Vermuthungen bestehen, so werde ich mich hier nicht weiter dabei aufhalten, um später, bei dem oxalsauren Ammoniak, auf das Wenige, was wir davon wissen, zurückzukommen.

3) 1 Volumen Stickstoff kann sich mit 4 Volumen Wasserstoff verbinden, und bildet damit das Metall, womit das Quecksilber in dem Ammoniumamalgam verbunden ist. Das Doppelatom des Ammoniums wiegt 226,954 und wird durch $\dot{N}H^4$ vorgestellt. Es enthält 78 Proc. Stickstoff und 22 Proc. Wasserstoff.

Bei den ersten Reductionsversuchen mit den Alkalien erklärten Gay-Lussac und Thénard den Verlauf dabei auf die Weise, dass das Alkali nicht reducirt, sondern dass ein Antheil Wasser zersetzt würde, dessen Sauerstoff an dem positiven Leiter entweiche, während dass der Wasserstoff sich an dem negativen mit dem Alkali verbände und

damit das Metall bilde. Sie überzeugten sich nicht eher von der wirklichen Desoxydation der Alkalien in diesem Falle, als bis sie ihre Superoxyde entdeckt hatten, deren Existenz nicht mit der eben angeführten Ansicht in Einklang gebracht werden konnte; aber nach dem, was ich anführte, ist es klar, dass ihre Theorie der Metallisation von Kali und Natron die richtige für die Metallisation des Ammoniaks zu sein scheint, welches sich dabei mit $\frac{1}{3}$ so viel Wasserstoff, als es zuvor enthält, verbindet, und in einen, mit metallischen Eigenschaften begabten Körper, in ein zusammengesetztes Metall, verwandelt wird.

Während die Radikale der anderen Alkalien auf Kosten des Wassers oxydirt werden und Wasserstoffgas entwickeln, so wird das Ammonium unter gleicher Gasentwickelung in Ammoniak verwandelt, aber das Wasserstoffgas rührt nun nicht vom Wasser, sondern vom Metalle her. Hier findet folglich, unter durchaus identischem äusseren Verhalten, dieselbe Verschiedenheit in dem innern Verlaufe statt, welche wir bei dem Verhalten der Wasserstoffsäuren zu Salzbasen, in Vergleich mit dem der Sauerstoffsäuren, gefunden haben.

Das Ammoniak giebt, wie die anderen Alkalien, eigene, vollkommen neutrale Salze mit den Säuren; ich kenne aber keines derselben, welches nicht Wasser enthielte, obgleich es gewiss basische Ammoniaksalze giebt, welche kein Wasser enthalten. In die Zusammensetzung aller neutralen Ammoniaksalze geht eine Portion Wasser ein, welches nicht ohne die Zersetzung des Salzes abgeschieden werden kann, und worin sich der Sauerstoff zu dem der Säure, wie in der wasserhaltigen Säure, oder wie in einer jeden Basis verhält, wodurch die Säure neutralisirt wird. Die Menge des Wasserstoffs in diesem Wasser beträgt gerade so viel, als nöthig ist, um das Ammoniak in Ammonium zu verwandeln. Hieraus scheint zu folgen, als habe das Ammonium ein Oxyd, welches aus 1 Doppelatom Ammonium und 1 Atom Sauerstoff bestände, und dessen Zusammensetzung durch die Formel $\dot{N}H^4$ oder $\dot{N}H^4O$ ausgedrückt werden könnte. Hierin ist aber dieselbe Anzahl einfacher Atome enthalten, wie in einer Verbindung von 1 Doppelatom Ammoniak mit 1 Atom Wasser, $= NH^3 + \dot{H}$, zu welchen auch dieses Oxyd reducirt wird, sobald es aus seinen Verbindungen mit Säuren abgeschieden

wird, und aus welchen es wieder zusammengesetzt wird, sobald Ammoniak mit einer wasserhaltigen Säure in Berührung kommt. Dieser Umstand ist die Ursache, warum die Ammoniaksalze 1 Atom Wasser enthalten, welches nicht ohne Zerstörung des Salzes abgeschieden werden kann. Das Atom dieses supponirten Oxyds vom Ammonium wiegt 326,954, und enthält 69,42 Proc. Ammonium und 30,58 Proc. Sauerstoff. Die wirkliche Existenz eines so beschaffenen Oxyds in Verbindungen wird aus dem, was ich über das Schwefelammonium anführen werde, noch wahrscheinlicher. Hierbei ist es ein sehr merkwürdiger Umstand, dass die von Sauerstoffsäuren mit Ammoniak gebildeten Salze, wenn sie die zweifache Menge dieses Wassers enthalten, isomorph sind (d. h. gleiche Krystallform haben) mit den entsprechenden Kalisalzen ohne Wasser, während dagegen die wasserfreien Haloïdsalze von Kalium und Ammonium wiederum unter sich isomorph sind.

Betrachten wir nun die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Ammoniak, so finden wir dieselben in solchen Verhältnissen vor sich gehend, dass der Wasserstoff der Säure gerade hinreichend ist, um mit dem Ammoniak Ammonium zu bilden, und dass folglich ein solches Salz, gleich denen der einfachen Metalle, aus einem Salzbilder mit einem Metalle, nämlich mit dem zusammengesetzten Metalle Ammonium, besteht; z. B. ein Volumen Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit 1 Vol. Ammoniakgas zu einem neutralen Salze, dem Salmiak, welcher nach dieser Ansicht aus Chlor und Ammonium besteht, und hiernach Chlorammonium genannt werden muss. Dass darin das Verhältniss zwischen Ammoniak und dem Wasserstoffe der Säure von der Art ist, dass daraus Ammonium entsteht, finden wir aus der Zusammensetzung der Gase; das Chlorwasserstoffsäuregas enthält nämlich sein halbes Volumen Wasserstoffgas, und das Ammoniakgas enthält $1\frac{1}{2}$mal sein Volumen Wasserstoffgas, d. h. 3mal so viel als das saure Gas. Versuchen wir aber, Chlor mit Ammoniak zu verbinden, so vereinigen sie sich eben so wenig, wie Kali und Chlor, wenn nicht eine Zersetzung vorhergegangen ist. Wir haben zuvor gesehen, dass Salmiak oder Chlorammonium gebildet und Stickgas entwickelt wird, indem nämlich ein Theil Ammoniak seinen Wasserstoff abgiebt, um sich mit einem anderen Theil Ammoniak in Am-

monium zu verwandeln, wobei Stickstoff frei wird. Wir werden später sehen, dass dasselbe vor sich geht, wenn man Schwefel mit Ammoniak erhitzt.

Wir können nun die Zersetzung des Chlorammoniums oder Salmiaks durch Kalkerde, deren wir uns zur Gewinnung von Ammoniakgas bedienten, verstehen. Die Kalkerde ist nämlich ein oxydirter Körper, welcher sich nicht mit dem Chlor im Chlorammonium verbinden kann, wenn er nicht zuvor reducirt wird. Aber der Wasserstoff, welcher das Ammoniak in Metall verwandelt, ist genau hinreichend, um die ganze Menge von Calcium (das metallische Radikal der Kalkerde) zu reduciren, welche zur Sättigung derjenigen Menge von Chlor erforderlich ist, womit das Ammonium verbunden war. Hierdurch entsteht nun Chlorcalcium, Ammoniakgas, welches entweicht, und Wasser, welches in der Vorlage aufgefangen wird. Wenn also die Kalkerde vom Ammonium zu Calcium reducirt wird, so verliert das Ammonium seine metallische Natur und wird in Ammoniak verwandelt, aber nicht durch die Oxydation des Ganzen, wie es z. B. mit Kalium der Fall sein würde, sondern durch Verwandlung von $\frac{1}{4}$ seines Wasserstoffs zu Wasser, welcher sich von dem Ammoniak trennt.

Als Salzbasis bietet das Ammoniak zwei verschiedene Verhältnisse dar: 1) in neutralen Sauerstoffsalzen bedarf es die Gegenwart einer Portion Wasser, dessen Wasserstoff gleich mit dem ist, welcher das Ammoniak in Metall verwandelt, gleichsam als wäre die Salzbasis darin eine Verbindung des Metalles Ammonium mit so viel Sauerstoff, als erforderlich ist, um $\frac{1}{4}$ ihres Wasserstoffs in Wasser zu verwandeln. In neutralen Haloïdsalzen hat es die genannte Menge Wasserstoff ohne Sauerstoff aufzunehmen. Wenn Ammoniak aus einem Haloïdsalze eine andere Salzbasis oxydirt ausfällt, so wird Wasser zersetzt, sowohl durch das Metall, welches vom Salzbilder geschieden und oxydirt wird, als auch durch das Ammoniak, welches sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammonium verbindet. Desshalb können auf diese Weise Oxyde von Metallen hervorgebracht werden, welche, wenn der Wasserstoff nicht gebunden wird, nicht das Wasser zu zersetzen vermögen. 2) In basische Salze dagegen von beiden Arten geht es ohne allen Zu-

satz von Wasser oder Wasserstoff ein, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die wasserfreien Salze der meisten Basen in Ammoniakgas bringt, von welchen dasselbe dann in grosser Menge absorbirt wird. Ein grosser Theil Chlor-, Jod- und Cyan-Metalle besitzt diese Eigenschaft in hohem Grade. Das Ammoniak verhält sich dabei, hinsichtlich der Multipeln der gewöhnlichen Sättigungscapacität der Säure oder des Salzbilders, nach welchen es sich mit den basischen Salzen verbindet, durchaus wie andere Salzbasen. Weiter unten, bei Abhandlung der Ammoniaksalze, werden wir sehen, dass Verbindungen zwischen wasserfreiem Ammoniak und wasserfreien Sauerstoffsäuren, wiewohl sie sehr selten sind, doch in der That existiren, dass ihnen aber die Eigenschaften, welche den Verbindungen des Ammoniumoxyds mit denselben Säuren eigenthümlich sind, ganz fehlen, welche Verbindungen in den meisten Fällen eine überraschende Aehnlichkeit mit den Kalisalzen von denselben Säuren haben, sowohl hinsichtlich der Krystallform, als hinsichtlich ihres Verhaltens zu einem grossen Theil anderer Körper. Wir werden dabei Verbindungen kennen lernen, in welchen sich das Ammoniak mit dem Salzbilder verbindet, ohne in Ammonium verwandelt zu werden, also ohne Stickstoff zu verlieren, und dass diese Verbindungen eine grosse Analogie mit denjenigen haben, die aus wasserfreiem Ammoniak und wasserfreien Sauerstoffsäuren gebildet werden. Es giebt also vom Ammoniak zweierlei Arten Salze; die einen kann man als Salze mit Ammoniumoxyd zur Basis betrachten, und diess ist die gewöhnlichste und am besten bekannte Art. Die andere aber hat Ammoniak zur Basis, so wie sie im Ammoniakgas existirt; sie kommen seltener vor, und werden von Wasser sogleich in die erstere Art verwandelt.

Schwefelammonium. Wenn Ammoniakgas sich mit seinem halben Volumen Schwefelwasserstoff verbindet, so können wir den Wasserstoff des letzteren als mit dem Ammoniak zu Ammonium verbunden betrachten, wodurch also Schwefelammonium entsteht. Das Ammonium lässt sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden, welche man erhält, indem man die verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit Chlorammonium mischt und destillirt. Nur muss

man darauf sehen, die Kalihepar nicht im Ueberschusse zuzusetzen, wenn man bestimmte niedrigere Schwefelungsstufen des Ammoniums haben will; denn die überschüssige Hepar schwefelt sich dann im Maximum, und das Ammonium geht, mit einer unbestimmten Menge Schwefel verbunden, über. Bei dieser wechselseitigen Zerlegung des Chlorammoniums und des Schwefelkaliums, verbindet sich ganz einfach das Kalium mit dem Chlor und das Ammonium mit dem Schwefel.

Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Ammoniums sind alle im Wasser und Alkohol auflöslich. Man kann einige von ihnen sogar in wasserfreier Form darstellen. Ammoniakgas wird von Schwefel nicht aufgenommen, weil der metallisirende Wasserstoff fehlt. Lässt man aber Schwefeldämpfe und Ammoniakgas zusammen durch eine glühende Röhre streichen, so wird ein Theil des Ammoniaks zerlegt, indem ein anderer Theil Ammoniak sich mit dessen Wasserstoff zu Ammonium verbindet. Es entsteht Schwefelammonium, und es wird Stickstoff entbunden*). Lässt man die Dämpfe in eine stark erkältete Vorlage treten, so schiessen darin grosse gelbe Krystalle von Schwefelammonium an, dessen Schwefelgehalt aber nicht näher bestimmt worden ist. Zuweilen bekommt man auch etwas Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium als ein farbloses Sublimat. Vermischt man fein gepulverte kaustische (ungelöschte) Kalkerde mit Schwefel und mit Salmiak, und destillirt das Gemenge, so geht eine gelbe Flüssigkeit in die Vorlage über, welche stark in der Luft raucht und ammoniakalisch riecht. Das Rauchen wird nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit, wie bei rauchenden Säuren, bedingt, sondern hängt von der Oxydation der flüchtigen Verbindung ab, wodurch sie als Staub niedergeschlagen wird und den sichtbaren Rauch bildet. Daher raucht sie nicht in sauerstoffgasfreien Luftarten. Diese rauchende Verbindung wurde ehemals Beguin's rauchender Geist genannt. Sie enthält nicht das höchste Schwefelammonium, welches man erhält, wenn man sie mit mehr Schwefel digerirt, wodurch eine ölähnliche Flüssigkeit erzeugt wird, die nicht mehr raucht, vermuthlich, weil

*) Durch die Hitze wird auch wohl ein Theil des Ammoniakgases in Wasserstoffgas und Stickgas zerlegt.

dieses Schwefelammonium weniger flüchtig ist. Es kann im Wasser nicht ohne Zerlegung aufgelöst werden, wobei sich der neu zugekommene Schwefel wieder abscheidet.

Das erste Schwefelammonium verbindet sich, wie das entsprechende Schwefelkalium, begierig mit elektronegativen Schwefelverbindungen. Einige Chemiker betrachten diese Schwefelbase als eine salzartige Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Ammoniak, in welcher letzteres nur mit halb so viel Schwefelwasserstoff verbunden sei, als in dem Salze, welches wir Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium nennen. Zum Beweis aber, dass diese Verbindung nicht als ein solches Salz zu betrachten sei, dient der Umstand, dass sie sich, gleich den Schwefelbasen der einfachen Metalle, mit allen elektronegativen Schwefelverbindungen (den Sulfiden) vereinigt, und dass die daraus entspringenden Ammonium-Schwefelsalze, wenn sie krystallisationsfähig sind, mit den entsprechenden Schwefelsalzen von Kalium isomorph sind. Es ist diess ein Beweis mehr für die Richtigkeit der Ansicht, die ich oben in Betreff der Sauerstoffsalze des Ammoniums aufgestellt habe. — Das Schwefelammonium besteht aus 1 Doppelatom Ammonium und 1 Atom Schwefel, $\dot{N}H^4$ oder $\dot{N}H^4S$. Sein Atom wiegt 428,119, und in 100 Theilen enthält es 53,01 Ammonium und 46,99 Schwefel.

5. Barium.

Zur Darstellung dieses Metalles bedient man sich des Quecksilbers als negativen Leiters, auf welches man das Hydrat der Erde legt, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diese Masse führt man einen Platindrath vom positiven Pole ein. Die elektrische Batterie muss eine grössere Anzahl Scheiben und eine grössere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam wird in gläsernen Gefässen destillirt, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Das Quecksilber verflüchtigt sich und das Barium bleibt, obgleich nicht ganz vom Quecksilber befreit, zurück. Man darf dabei die Hitze nicht bis zum Glühen treiben, weil sonst das Glas reducirt wird. Man kann auch ohne Hülfe der Elektricität das Metall erhalten, wenn die ätzende Erde in einer eisernen Röhre ge-

glüht, und Kalium in Dampfgestalt darüber geleitet wird. Man erhält dann ein Gemenge von Barium mit dem Suboxyd des Kaliums. Das Metall wird mit Quecksilber ausgezogen, und dieses scheidet man wieder durch Destillation ab. Das Barium ist dem Silber ähnlich, sinkt sowohl im Wasser als in concentrirter Schwefelsäure unter, oxydirt sich im Wasser mit Heftigkeit, entbindet Wasserstoffgas und wird in Baryterde verwandelt. In der Luft überzieht es sich allmählig mit einer Haut von Erde. Es schmilzt noch vor dem Glühen, und reducirt das Glas im Glühen, ohne verflüchtigt zu werden. Es lässt sich ein wenig platt schlagen, und scheint also nicht ganz ungeschmeidig zu sein.

Das Atom des Bariums wiegt 856,88 und wird durch Ba ausgedrückt. Das Barium hat zwei bekannte Oxydationsstufen, nämlich die Baryterde und das Bariumsuperoxyd.

a) *Die Baryterde* wurde im J. 1774 von Scheele entdeckt. Ihrer Schwere wegen wurde sie anfangs Schwererde genannt, und erhielt nachher den gleichbedeutenden Namen Baryt oder Baryterde. Sie kommt in der Natur am häufigsten mit Schwefelsäure verbunden vor, und bildet damit ein schweres, krystallisirtes Mineral, den Schwerspath; ausserdem findet sie sich zuweilen mit Kohlensäure verbunden, als sogenannter Witherit.

Aus dem schwefelsauren Baryt oder Schwerspathe bereitet man die Baryterde gewöhnlich auf folgende Weise: 8 Th. feingeschlämmter Schwerspath und 1 Th. feinstes Kohlenpulver werden sehr genau mit einander gemengt und dann mit 2 Th. Harz oder Roggenmehl zusammengerieben. Das Gemenge wird in einem hessischen Tiegel $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Windofen einer dem Weissglühen nahe kommenden Hitze ausgesetzt. Während dieses Glühens verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoffe der Schwefelsäure und der Baryterde zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und der Schwefel bleibt mit dem Barium verbunden zurück. Harz oder Mehl werden darum zugesetzt, weil sie in der Wärme schmelzen, also in die Masse eindringen und dadurch, indem sie nachher in der Glühhitze verkohlen, eine noch innigere Beimengung von Kohle bewirken. Die geglühte Masse, ein Gemenge von Schwefelbarium mit Kohle, wird mit kochendheissem Wasser vermischt und hierauf so lange verdünnte

Salpetersäure allmählig in kleinen Antheilen zugesetzt, als noch Schwefelwasserstoffgas entbunden wird. Die heisse Auflösung wird alsdann filtrirt und der unlösliche Rückstand, welcher zuweilen noch vielen unzersetzten Schwerspath enthält, mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft. Die erhaltenen Krystalle sind salpetersaure Baryterde. Durch nochmalige Krystallisation wird sie gereinigt, und darauf in einer Retorte von echtem Porzellan so lange geglüht, bis sich beim Weissglühen kein Gas mehr entwickelt. Der Rückstand in der Retorte ist reine Baryterde. Hat man ihn nicht stark genug gebrannt, so enthält er eine Verbindung von Baryterde mit Stickstoffoxydul, die von einigen Chemikern irriger Weise für Bariumsuperoxyd gehalten wurde. Diese Zersetzung der salpetersauren Baryterde kann übrigens auch in einem bedeckten Tiegel von echtem Porzellan oder reinem Silber vorgenommen werden.

Man erhält die Baryterde auch, wenn man fein gepulverten Schwerspath eine Stunde lang mit doppelt so viel kohlensaurem Kali schmilzt, oder mit einer Auflösung desselben lange kocht. Die Schwefelsäure des Schwerspaths verbindet sich dann mit dem Kali zu schwefelsaurem Kali und die Kohlensäure mit der Baryterde; das erstere löst sich in kochendheissem Wasser auf und die kohlensaure Baryterde bleibt zurück. Auf diese Weise wird jedoch der Schwerspath nur unvollkommen zerlegt und die kohlensaure Baryterde von einer Menge noch unzerlegtem Schwerspathpulver verunreiniget. Sie muss desshalb wiederum in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und nachher mit kohlensaurem Kali gefällt werden.

Von der Kohlensäure kann die Baryterde auf folgende Weise befreit werden: 100 Theile schwach geglühte reine kohlensaure Baryterde werden auf das Genaueste mit 6 bis 10 Th. fein gepulverter Holzkohle gemengt, dann mit etwas Tragantschleim zu einer steifen Masse, in Gestalt einer Kugel, gebildet, und in einen Tiegel eingelegt, in Kohlenpulver eingefüttert und mit einem kleineren Tiegel gut verdeckt. Der Tiegel wird hierauf $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde lang in der Esse der Hitze eines guten Blasebalges ausgesetzt. Hat man Gelegenheit, gute Steingutretorten zu erhalten, so legt man die Masse

Masse in eine solche Retorte und setzt sie in einem Windofen so lange dem Feuer aus, als noch Gas aus der Retorte entweicht. Während der erhöhten Temperatur wird die Kohlensäure von der zugesetzten Kohle zersetzt und zu Kohlenoxydgas reducirt, welches keine Verwandtschaft zur Baryterde hat und in Gasgestalt entweicht. Die Baryterde bleibt rein zurück, jedoch mit etwas Kohlenpulver und zuweilen noch mit ein wenig unzerlegter kohlensaurer Baryterde vermengt.

Man kann auf diese Weise die ätzende Baryterde auch aus der natürlichen kohlensauren Baryterde oder dem Witherit herstellen, doch wird dieser weit schwerer zerlegt, weil seine kleinsten Theilchen dichter zusammengefügt sind, als in dem durch Fällung erhaltenen. —

Auch kann man die kohlensaure Baryterde in Salpetersäure auflösen, und sodann das salpetersaure Salz auf die vorher angeführte Weise durch Hitze zerlegen.

Die auf eine oder die andere Weise bereitete Baryterde ist nun wasserfrei und schmilzt nicht anders, als in einem brennenden Strahle von Sauer- und Wasserstoffgas, oder im Brennpunkte des Brennspiegels. Die wasserfreie Erde hat eine graulichweisse Farbe. Mit Wasser angefeuchtet, erhitzt sie sich sehr stark und zerfällt nach einer Weile zu einem feinen weissen Pulver. Mit noch mehr Wasser erhärtet sie zu einer steinharten, krystallinischen Masse. Sie löst sich in vielem kochenden Wasser in einem, vor dem Zutritte der Luft gut verwahrten Gefässe auf. Die Auflösung wird Barytwasser genannt. Wenn man die geklärte Auflösung in einer Retorte bis zu $\frac{2}{3}$ abdampft und abkühlen lässt, so schiesst die Baryterde in Krystallen an. Die rückständige Mutterlauge wird dann wieder bis auf $\frac{2}{3}$ abgedampft und dem Krystallisiren überlassen, welches am besten vor sich geht, wenn die Flüssigkeit stark abgekühlt wird; und diess wiederholt man, so lange noch Baryterde krystallisiren will. Die gebildeten Krystalle sind ein Hydrat der Baryterde, und mit so viel Krystallwasser verbunden, dass sie mehr wie doppelt so viel als die wasserfreie Baryterde wiegen.

Das krystallisirte Hydrat besitzt einen scharfen, ätzenden, laugenartigen Geschmack und wirkt auf lebende Thiere wie Gift. Sein specifisches Gewicht ist = 4,0. In höherer Tem-

peratur schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmählig entweicht und das Hydrat ohne Krystallwasser, in Gestalt eines Pulvers, zurücklässt. Es verliert dabei die Hälfte seines Gewichts. Bei einer noch etwas höheren Temperatur, welche jedoch die Schmelzhitze des Silbers nicht zu erreichen braucht, schmilzt es für sich selbst und wird flüssig wie ein Oel. Beim Ausgiessen erstarrt es und nimmt ein krystallinisches Aussehen an, wodurch es dem geschmolzenen und gegossenen Kali nicht unähnlich wird. Es hat dabei das Wasser, wodurch es zum Hydrate wird, nicht verloren, weil dieses durch Feuer nicht ausgetrieben werden kann.

In der Luft zieht das Hydrat Kohlensäure an und zerfällt zu kohlensaurer Baryterde. Wenn Barytwasser mit der freien Luft in Berührung kommt, so überzieht es sich mit einer Rinde von kohlensaurer Baryterde, die zuletzt zu Boden fällt, und so oft von einer neuen ersetzt wird, als noch Baryterde in der Auflösung vorhanden ist. Lässt man das Barytwasser langsam gefrieren, so krystallisirt die Baryterde, und man kann auf diese Weise sehr grosse und regelmässige Krystalle erhalten. Das Baryterdehydrat wird auch von Alkohol aufgelöst; doch wird dazu 150- bis 200mal so viel kochender Alkohol erfordert.

Die Baryterde ist merkwürdig wegen ihrer starken Verwandtschaft zur Schwefelsäure, worin sie alle anderen Salzbasen übertrifft. Ihre Verbindung mit dieser Säure ist im Wasser gänzlich unlöslich, daher die Baryterde bei chemischen Versuchen benutzt wird, die Anwesenheit und Menge der Schwefelsäure zu bestimmen. Selbst bei Analysen schwefelhaltiger Stoffe ist sie das sicherste Mittel, die Menge des Schwefels auszumitteln. Diess geschieht, indem man den Schwefel durch Salpeter oder Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, und diese sodann mit irgend einem Barytsalze niederschlägt.

Die Baryterde besteht aus 1 Atom von jedem Element, Ba; ihr Atom wiegt 956,88 und sie besteht in 100 Th. aus 89,55 Th. Barium und 10,45 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Barium nehmen 11,67 Th. Sauerstoff auf. Das geschmolzene Hydrat enthält 1 Atom Baryterde, verbunden mit 1 At. Wasser, Ba$\dot{H}$, sein Atom wiegt 1069,36, und es enthält 89,48 Procent Baryterde und 10,52 Procent Wasser.

b) *Das Superoxyd* wird erhalten, wenn man das Metall in Sauerstoffgas verbrennt, oder wenn ätzende wasserfreie Baryterde in einer Porzellanröhre, durch welche man Sauerstoffgas leitet, geglüht wird. Das Gas wird davon gänzlich absorbirt, und wenn Sauerstoffgas aus dem offenen Ende der Röhre herausströmt, so ist die Erde beinahe schon superoxydirt. Man setzt jedoch die Operation noch eine Weile fort, um die Baryterde völlig mit Sauerstoff zu sättigen. Man muss das Sauerstoffgas zuvor über Kalihydrat leiten, um es von Kohlensäure und Wasser zu befreien, welche beide das Superoxyd zersetzen.

Das erhaltene Superoxyd hat eine schmuzig-graue Farbe. Zu Pulver gerieben und mit Wasser vermischt, zerfällt es, ohne die geringste Entwickelung von Wärme, zum feinsten schneeweissen Pulver. Dieses Pulver ist das Hydrat des Superoxyds. Nach Liebig und Wöhler kann es ganz leicht auf die Weise bereitet werden, dass man 1 Th. wasserfreie Baryterde in einem Platintiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt und nach und nach 1 Th. gepulvertes chlorsaures Kali darauf streut, wobei die Baryterde auf Kosten des Sauerstoffs im chlorsauren Kali sichtbar zu Superoxyd verbrennt. Die erkaltete Masse, die ein Gemenge von Chlorkalium mit Bariumsuperoxyd ist, wird mit Wasser ausgezogen, wobei sich das Superoxyd mit Wasser in Hydrat verwandelt, und das Chlorkalium vom Wasser aufgelöst wird. Das Superoxyd wird hierauf gut ausgepresst und in der freien Luft, ohne Hülfe von Wärme, getrocknet. — Nach De Saussure erhält man dieses Hydrat in Krystallen angeschossen, wenn man Barytwasser eine Zeit lang mit einer grösseren Menge atmosphärischer Luft, die von Kohlensäure befreit ist, in Berührung lässt. Als Saussure auf den Boden einer grossen Flasche eine dünne Schicht Barytwasser gegossen, die Flasche verschlossen und 3 bis 4 Wochen lang an einer Stelle stehen gelassen hatte, deren Temperatur zwischen + 2° und 10° wechselte, hatten sich Krystalle von Superoxydhydrat von 3 bis 4 Millimeter Durchmesser gebildet.

Durch seine Eigenschaft, sich mit Wasser verbinden zu können, haben wir durch dieses Superoxyd das Superoxyd des Wasserstoffs kennen gelernt. Denn wenn eine verdünnte Säure mit dem Hydrat des Superoxyds vermengt wird, so verbindet

sich die Erde mit der Säure, das Wasser aber und der Sauerstoff, die zugleich abgeschieden werden, bilden die neue Verbindung. Uebergiesst man das Hydrat des Superoxyds mit einer Auflösung von gewissen Metallsalzen, z. B. salpetersaurem Manganoxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, und das Metalloxyd wird superoxydirt. Man kann das Bariumsuperoxyd glühen, ohne dass es zersetzt wird, aber bei einer sehr hohen Temperatur verliert es in offenen Gefässen einen Theil seines Sauerstoffs. Sein Hydrat hingegen wird von kochendem Wasser mit Sauerstoffentbindung zersetzt; es kann weder durch Wärme, noch unter der Luftpumpe getrocknet werden. Man erhält das Hydrat des Superoxyds in krystallinischen, seidenartigen Schuppen, wenn man in Barytwasser eine Auflösung vom Wasserstoffsuperoxyd eingiesst. Durch die Leichtigkeit, womit dieses Hydrat in Erde zersetzt wird, hat es alkalischen Geschmack und reagirt alkalisch auf Pflanzenfarben.

Dieses und die Superoxyde der folgenden Erden sind von Thénard entdeckt; er fand, dass in ersterem das Barium mit doppelt so viel Sauerstoff verbunden ist, als in der Baryterde, d. h. es besteht aus 1 Atom Barium und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{B}a$; sein Atom wiegt 1156,88, und es enthält 81,08 Proc. Barium und 18,92 Proc. Sauerstoff. Das Hydrat besteht, nach einem approximativen Versuch von Liebig und Wöhler, aus 1 At. Superoxyd und 6 At. Wasser, $\ddot{B}a\dot{H}^6$.

Schwefelbarium. Es kann auf mehrerlei Weise erhalten werden. *a*) Man glühet kaustische Baryterde in einer gläsernen Röhre, und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre, so lange noch Wasser gebildet wird, oder auch Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, so lange diese von der Erde absobirt werden. Die heisse Erde wird, indem sie von den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs berührt wird, glühend, und fährt fort zu glühen, so lange noch etwas davon unzersetzt ist. Mit dem Schwefelwasserstoff bekommt man reines Einfach-Schwefelbarium; mit dem Schwefelkohlenstoff aber ein Gemenge von diesem mit kohlensaurer Baryterde. *b*) Man mischt Schwefel mit kaustischer Baryterde und erhitzt das Gemenge zum Glühen in einer Retorte, und *c*) man mischt geschlämmte schwefelsaure Baryterde mit

Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel. Dieses Gemenge wird auch mit Ueberschuss an Kohlenpulver nicht selbstentzündlich. Das so gewonnene Schwefelbarium löst sich in kochendem Wasser auf und schiesst aus der gesättigten Auflösung in glänzenden, farblosen, durchsichtigen Krystallen an. Diese sind das Einfach-Schwefelbarium. Sie enthalten aber Krystallwasser. Dieses Schwefelbarium enthält 1 Atom von jedem Element, Ba, sein At. wiegt 1048,045, und es besteht aus 80,99 Procent Barium und 19,01 Procent Schwefel.

Im Grossen erhält man, nach Liebig, das Schwefelbarium ganz leicht auf folgende Weise: 5 Theile feingeriebene schwefelsaure Baryterde (Schwerspath) werden mit 1 Th. Kohlenpulver und so viel Mehlkleister genau vermischt, dass sich die Masse in Cylinder formen lässt, die nach dem Trocknen ihren Zusammenhang behalten. Diese werden in einen Ofen, dessen Zug sich abschliessen lässt, auf eine hohe Lage Kohlen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Nachdem die ganze Kohlenmasse in Brand gerathen ist, wird der Luftzug abgeschlossen, so dass das Feuer langsam ausgeht und der Ofen erkaltet. Nach 6 Stunden können die Cylinder, völlig durchgebrannt, herausgenommen werden, indem sie dazu nur einer gelinden, aber lange anhaltenden Glühhitze bedurften. In diesem Zustand ist alle Schwefelsäure und die Hälfte der Baryterde reducirt, so dass die gebrannte Masse aus kaustischer Baryterde und Zweifach-Schwefelbarium besteht, welche, vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser, leicht auf die Weise getrennt werden können, dass man die Masse in kochendem Wasser auflöst, wobei der grösste Theil der Erde ungelöst bleibt, und die aufgelöste beim Erkalten krystallisirt, während das Schwefelbarium aufgelöst bleibt. Die Eigenschaften dieser Schwefelungsstufe sind übrigens nicht näher untersucht. Aus ihrer Auflösung kann man vermittelst kohlensauren Natrons kohlensaure Baryterde niederschlagen, wobei zugleich eine Auflösung von Zweifach-Schwefelnatrium erhalten wird.

Werden die genannten Cylinder in voller Weissglühhitze gebrannt, so entsteht Einfach-Schwefelbarium, indem alle Baryterde reducirt wird; allein während des Erkaltens wird

auf der Oberfläche wieder ein Antheil in schwefelsaure Baryterde verwandelt.

Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Bariums sind noch nicht untersucht worden. Kocht man das Einfach-Schwefelbarium mit mehr Schwefel, so wird dieser aufgelöst und man erhält Fünffach-Schwefelbarium, das mit dem 5ten Schwefelkalium proportional ist. Auch Baryterdehydrat, mit Schwefel gekocht, bringt diese Verbindung hervor; sie enthält aber dann zugleich unterschwefligsaure Baryterde aufgelöst. Das Fünffach-Schwefelbarium ist sowohl in Wasser als Alkohol leicht löslich. Es kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern bildet nach dem Abdampfen im luftleeren Raum eine blassgelbe Salzmasse. In der Luft trübt sich seine Auflösung augenblicklich an der Oberfläche. Es besteht aus 1 At. Barium und 5 At. Schwefel, $\overset{//}{\overset{///}{Ba}}$, und enthält 54 Procent Schwefel.

Schwefelsaure Baryterde, mit Tragantschleim zu einem steifen Teige gemacht, dann getrocknet und zwischen Kohlen geglüht, giebt den *Phosphorus Bononiensis*, der, in einem luftdicht verschlossenen Glase verwahrt, wenn er dem Tageslicht ausgesetzt war, eine Weile im Dunkeln mit einem gelblichen Scheine leuchtet. (Vergl. S. 17. Th. I.)

Phosphorbarium. Es wird erhalten, wenn kaustische wasserfreie Baryterde in einem langhalsigen Glaskolben geglüht und Phosphor auf die glühende Erde geworfen wird. Es bilden sich phosphorsaure Baryterde und Phosphorbarium, die Masse schmilzt und nimmt nach dem Erkalten eine braune Farbe und metallischen Glanz an. Zu starke Hitze zerlegt wieder das Phosphorbarium, der Phosphor entweicht und die Baryterde bleibt zurück. Das Phosphorbarium zersetzt sich in Wasser und bildet unterphosphorigsaure Baryterde, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

6. Strontium.

Es ist dem vorhergehenden Metalle ähnlich und wird auf dieselbe Art wie jenes dargestellt. Es sinkt in Wasser und in Schwefelsäure unter. Sein Atom wiegt 547,285 und wird mit Sr bezeichnet. Das Strontium hat zwei bekannte Oxyde, die Erde und das Superoxyd.

a) Die Strontianerde hat ihren Namen von Strontion in England, wo sie zuerst in Verbindung mit Kohlensäure gefunden wurde, als ein Fossil, welches man Strontianit nannte, und lange mit der nativen kohlensauren Baryterde oder dem Witherit verwechselte. Crawford und Cruikshank, besonders der letztere, vermutheten erst im Jahre 1790, dass der Strontianit eine eigene Erde enthalte, und Klaproth und Hope bewiesen diess drei Jahre später.

Die Strontianerde verhält sich zur Baryterde, wie das Natron zum Kali. Sie kommt in der Natur selten vor, und ist dann immer entweder mit Schwefelsäure oder mit Kohlensäure vereinigt.

Man erhält sie ganz auf dieselbe Weise, wie die Baryterde, rein und ätzend. Die natürliche kohlensaure Strontianerde, oder der Strontianit, wird durch Brennen mit Kohlenpulver weit leichter zerlegt, als der Witherit. Die dadurch erhaltene ätzende, wasserfreie Strontianerde ist, wie die Baryterde, unschmelzbar. Mit Wasser befeuchtet, erhitzt sie sich, und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches, wenn es sogleich mit der richtigen Menge Wasser angerührt wird, zu einer krystallinischen Masse erhärtet. Dieses ist das Hydrat der Erde, verbunden mit Krystallwasser. Es ist im Wasser auflöslich und kann in Krystallgestalt dargestellt werden, wenn man es mit 50 bis 100 Theilen Wasser kocht, noch kochendheiss filtrirt, und in einem gut verschlossenen Glasgefässe langsam erkalten lässt, worauf kleine nadelförmige Krystalle anschiessen. Aus der rückständigen Auflösung können, durch Abdampfen im Destillationsgefäss, noch mehr Krystalle gewonnen werden. Diese Krystalle enthalten das Hydrat der Strontianerde, mit Krystallwasser verbunden. Sie sind durchsichtig, und bilden, je nachdem die Auflösung verschieden gesättigt war, oder mehr und minder schnell abgekühlt wurde, entweder Nadeln, oder zusammengehäufte Tafeln. Sie enthalten 0,68 Krystallwasser, welches sie in der Luft verlieren, während die Erde kohlensauer wird und zerfällt.

Die Strontianerde ist leichter als die Baryterde, hat auch einen weniger scharfen kaustischen Geschmack als diese, aber einen stärkeren als die Kalkerde, und ist nicht giftig, wie die Baryterde. Bei + 15° erfordern 2 Theile krystalli-

sirtes Strontianerdehydrat 104 Theile Wasser zu ihrer völligen Auflösung. Kochendes Wasser löst die Hälfte seines Gewichtes davon auf. Im Platintiegel erhitzt, verliert das Hydrat sein Krystallwasser, schmilzt aber nur erst bei sehr hoher Temperatur, ohne dabei sein Hydratwasser zu verlieren. Im Thontiegel schmilzt es mit der Masse des Tiegels zu einem grünlichen Glase zusammen. In der Löthrohrflamme ist die Strontianerde unschmelzbar, giebt aber ein so blendendes Licht von sich, dass das Auge es kaum zu ertragen vermag.

Die Strontiansalze haben die Eigenschaft, die Flammen brennender Körper schön purpurroth zu färben, z. B. wenn man den Docht eines brennenden Lichts mit ein wenig Chlorstrontium bestreicht, oder Alkohol über Baumwolle verbrennen lässt, die mit diesem Salze bestreut ist. Man bedient sich dieser Erscheinung, um Strontianerde schnell von der Baryterde zu unterscheiden.

Die beste Art, diese Erden von einander zu trennen, ist mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure, welche die Salze der Baryterde fällt, aber mit der Strontianerde ein Salz bildet, welches bei einem geringen Ueberschuss von Säure leicht auflöslich ist.

Die Strontianerde besteht aus 1 Atom von jedem Element, Ṡr, ihr Atom wiegt 647,285 und sie enthält in 100 Theilen 84,55 Th. Strontium und 15,45 Th. Sauerstoff; das Hydrat enthält auf 1 Atom Erde 1 Atom Wasser, Ṡr$\dot{\text{H}}$, und besteht aus 85,21 Th. Strontianerde und 14,79 Th. Wasser.

b) Strontiumsuperoxyd. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses auf trocknem Wege erhalten werden kann. Sein Hydrat wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn Strontianwasser mit dem Superoxyd des Wasserstoffs vermischt wird. Die Verhältnisse dieses Superoxyds sind denjenigen des Hydrats vom Bariumsuperoxyde gleich, aber es kann im luftleeren Raum besser getrocknet werden, obgleich nicht ohne Verlust von etwas Sauerstoff. Das Strontium nimmt darin, nach Thénard, doppelt so viel Sauerstoff wie in der Erde auf. Es besteht aus 1 At. Strontium und 2 At. Sauerstoff, S̈r.

Schwefelstrontium. Es wird eben so erhalten wie das Schwefelbarium. Das Einfach - Schwefelstrontium leuchtet,

wenn es dem Tageslichte ausgesetzt war, und in's Dunkle gebracht wird, mit einem röthlichen Schein. Es besteht aus 1 Atom Strontium und 1 Atom Schwefel, Sr, sein Atom wiegt 748,450, und es besteht in 100 Theilen aus 73,13 Strontium und 26,87 Schwefel. Wenn man Strontianerdehydrat mit Schwefel und Wasser kocht, und die mit Schwefel noch nicht völlig gesättigte Auflösung erkalten lässt, so setzen sich daraus, nach Gay-Lussac, gelbe, prismatische Krystalle ab, welche Zweifach-Schwefelstrontium sind. Die gelbe Auflösung enthält die höchste Schwefelungsstufe, welche nicht krystallisirt.

7. Calcium.

Es wird wie Barium dargestellt; es ist silberweiss und entzündet sich leicht an der Luft, wobei es zu Kalkerde verbrennt. Das Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Quecksilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam ist dickflüssig wie Platinamalgam, und überzieht sich in der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde, dass die Masse fest wird. Das durch Destillation vom grösseren Theile des Quecksilbers befreite Amalgam ist fest, hart und wird in der Luft mit einer weissen Kalkrinde überzogen.

Das Atom des Calciums wiegt 256,019 und wird durch Ca bezeichnet. Dieses Metall hat zwei bekannte Oxyde:

a) *Die Kalkerde;* sie ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und macht einen häufigen Bestandtheil der Masse unseres Erdkörpers aus. Sie kommt niemals rein, sondern stets in Verbindung mit Säuren vor, z. B. mit Kohlensäure in der Kreide, dem Marmor, Kalkspath, Kalkstein, in den Schneckenschalen; mit Schwefelsäure in den verschiedenen Arten von Gyps, mit Phosphorsäure in den thierischen Knochen, und mit Kieselsäure in vielen Mineralien.

Um die Kalkerde rein zu erhalten, braucht man bloss kohlensauren Kalk in einem Windofen zwischen Kohlen zu brennen, wobei die Kohlensäure entweicht und die Kalkerde rein und ätzend zurückbleibt. Zu chemischem Gebrauche wendet man dazu den weissen Marmor an, der bei den Bildhauerarbeiten abfällt, oder auch Schnecken- und Austerschalen, und im Nothfalle Bergkalk oder Kreide. Der Kalk von

Schneckenschalen ist bisweilen von Schwefelcalcium, das vom Schwefel thierischer Stoffe herrührt, und von etwas phosphorsaurem Kalk verunreinigt.

In den Gewerben ist unter dem Namen gebrannter oder ungelöschter Kalk eine Art ätzende Kalkerde bekannt, die man durch Brennen des gemeinen Uebergangs-Kalksteins in besonders dazu eingerichteten Oefen erhält; allein diese Kalkerde ist unrein, mehr oder weniger grau oder gelblich von Farbe, und enthält Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd, zuweilen auch etwas Talkerde und Manganoxyd.

Wenn Marmor, Kreide oder Austerschalen zwischen glühenden Kohlen gebrannt werden, so werden die Stücke auf der Oberfläche grau und bräunlich, von der Asche, die sich daran hängt und zuweilen mit der Kalkerde zusammenschmilzt. Diese unreine Rinde muss man abschaben und jedes Stück entzweibrechen, weil es zuweilen der Fall ist, dass inwendig noch ein unzersetzter Kern von kohlensaurer Kalkerde sitzt, der vom gebrannten abgesondert werden muss. Die gebrannte Kalkerde wird in wohl verschlossenen Gefässen, am besten in verkorkten Glasflaschen, aufbewahrt. Wenn unreine Kalkarten bei zu hoher Temperatur gebrannt werden, so verbindet sich die Kalkerde genauer mit den fremdartigen Beimengungen, verliert an Aetzkraft und an Vermögen, in Wasser zu zerfallen, und wird todtgebrannt genannt.

Um der Verunreinigung der Kalkstücke auf ihrer Aussenseite vorzubeugen, hat man vorgeschlagen, den Marmor oder Kalkspath in einem bedeckten Tiegel oder in einer steinernen Retorte zu brennen. In diesem Falle wird aber eine vielfach grössere Hitze zur Austreibung der Kohlensäure erfordert, und wenn man den Kalk zu stark zusammendrückt und einer zu schnellen Hitze aussetzt, so schmilzt er um den Rand des Tiegels herum, ohne seine Kohlensäure zu verlieren, und widersteht dann noch mehr der Einwirkung des Feuers. Leitet man dagegen Wasserdämpfe über den Kalk, wenn das Brennen in der Retorte geschieht, so entwickelt sich die Kohlensäure weit schneller und der Kalk wird fast eben so bald durchgebrannt als im offenen Feuer. Diese Erscheinung wird nicht bloss durch die Wasserdämpfe, sondern auch durch die atmosphärische Luft und durch jede andere Gasart, mit Ausnahme des kohlensauren Gases, be-

wirkt. Die Ursache davon ist, dass das kohlensaure Gas in einer anderen Gasart sich leichter verflüchtigt, als wenn es die Schicht von reinem kohlensauren Gase heben muss, welches den Apparat anfüllt und durch seine Trägheit oder seinen Druck der Entwickelung des übrigen entgegenwirkt. Dieses Verhältniss ist ganz einerlei mit dem, wenn das Wasser in einer mit Wassergas gesättigten Luft nicht mehr verdunstet, dagegen aber sich desto schneller verflüchtiget, je öfter die Luft über der Oberfläche desselben wechselt. Ich muss hierbei nochmals erinnern, dass, obgleich alle anderen Luftarten, mit Ausnahme derjenigen, welche entwickelt werden soll, ganz auf gleiche Weise, wie das Wassergas, wirken, das letztere doch den Vorzug verdient, theils wegen seiner leichten Anwendung, theils weil es sich wieder verdichtet, ohne in dem Gase eine andere Beimengung zurückzulassen, als die atmosphärische Luft, die im Wasser enthalten ist, wenn man dasselbe ungekocht in den Apparat bringt.

Will man zu chemischem Behuf eine Kalkerde haben, die ganz vollkommen frei von Kohlensäure ist, so löscht man sie mit ein wenig Wasser, und brennt sie von Neuem sehr stark in einem bedeckten Platintiegel. Auf diese Weise erhält man sie ohne Schwierigkeit so ätzend, dass sie sich in Salpetersäure ohne das mindeste Brausen auflöst.

Die reine Kalkerde ist weiss und fühlt sich in Stücken leicht an, wiewohl ihr specifisches Gewicht 2,3 beträgt. Sie ist unschmelzbar und hat einen scharfen, ätzenden Laugengeschmack, und, wenn sie mit Wasser übergossen wird, einen eigenthümlichen Geruch, fast wie Lauge. Zum Wasser hat sie eine starke Verwandtschaft; wenn man gebrannten Kalk damit übergiesst, zischt er, als ob man Wasser auf heissen Sand gösse, und zerfällt zu einem weissen voluminösen Pulver, welches das Hydrat der Kalkerde ist. Sogar Kalkerde, die mit Schnee zusammengerieben wird, entwickelt Wärme. Man hat das Kalkhydrat gelöschten Kalk, zum Unterschiede von ungelöschtem, genannt, worunter man im gemeinen Leben ätzende und wasserfreie Kalkerde versteht. Uebergiesst man sie mit mehr Wasser, als zu ihrem Löschen erfordert wird, so erhärtet sie beim Austrocknen zu einer festen, zusammenhängenden Masse. — In der Luft zerfällt der gebrannte Kalk

allmählig, während er Feuchtigkeit und Kohlensäure an sich zieht, mit welcher letzteren er langsamer als die Baryt- und Strontianerde gesättiget wird. Man nennt ihn dann zerfallenen Kalk. Der Unterschied zwischen dem gelöschten und zerfallenen Kalk liegt darin, dass der erstere aus Kalkerdehydrat besteht, der letztere aber ein Gemenge aus Kalkerdehydrat und kohlensaurer Kalkerde ist, welches um so mehr von der letzteren enthält, je älter es ist.

Das Kalkerdehydrat wird ebenfalls, jedoch in weit geringerer Menge als die beiden vorhergehenden Erden, in Wasser aufgelöst. Ein Theil Kalkerde erfordert 450 bis 520 Theile Wasser zu seiner vollkommenen Auflösung. Der Unterschied zwischen seiner Auflöslichkeit im kalten und warmen Wasser ist wenig untersucht. Dalton hat aber gezeigt, dass kaltes Wasser eine grössere Menge davon auflöse, als warmes. Nach seiner Angabe würden zur Auflösung eines Theils wasserfreier Kalkerde 1270 Th. kochendes Wasser und nur 778 Theile + 15° warmes Wasser erforderlich sein; daher trübt sich auch kalt bereitetes Kalkwasser, wenn man es aufkocht.

Eine Auflösung von Kalkerdehydrat in Wasser nennt man Kalkwasser. Es überzieht sich in der Luft mit einer Haut von kohlensaurer Kalkerde, die späterhin zu Boden sinkt, worauf sich eine neue bildet, was sich so lange wiederholt, bis die Kohlensäure der Luft den ganzen Kalkgehalt der Auflösung niedergeschlagen hat, ganz so wie beim Baryt- oder Strontianwasser. Kocht man das Kalkwasser in einer Retorte zur Hälfte ein und lässt es dann langsam abkühlen, so schiesst die Kalkerde daraus in kleinen nadelförmigen Krystallen an. Gay-Lussac hat gefunden, dass, wenn man Kalkwasser unter der Glocke der Luftpumpe abdunstet, das Kalkerdehydrat in regelmässigen sechsseitigen Prismen krystallisirt. Ob es Krystallwasser enthält, ist unbekannt.

Zur Kieselsäure hat die Kalkerde starke Verwandtschaft, und schlägt sie aus ihrer Auflösung in ätzendem Alkali nieder. Das Kalkhydrat verbindet sich sogar mit feinem und gröberem Quarzsande, wenn die Erde ungelöscht damit vermengt und dann mit Wasser übergossen wird. Sie erhärtet dabei zu einer steinartigen Masse, die man Mörtel nennt. —

Das Kalkwasser löst verschiedene Metalloxyde auf, namentlich die von Blei und Quecksilber.

Die Kalkerde unterscheidet sich von den übrigen Erden charakteristisch dadurch, dass sie mit der Chlorwasserstoffsäure ein sehr zerfliessliches Salz (Chlorcalcium) bildet, und dass sie mit Schwefelsäure ein voluminöses, in Wasser schwerauflösliches Salz (Gyps) hervorbringt.

Die Kalkerde wird im gemeinen Leben, in Fabriken und Künsten zu unzählig vielen Dingen angewandt. Am häufigsten benutzt man sie als Mörtel und zum Düngen der Aecker. Im letztern Falle wirkt sie jedoch nicht als Nahrungsstoff für die Gewächse, sondern nur dadurch, dass sie die in der Erde enthaltenen organischen Ueberreste schnell zerlegt, und diese dadurch für den Vegetationsprozess tauglicher macht.

Die Kalkerde enthält 1 Atom von jedem Element, Ċa, ihr Atom wiegt 356,019, und sie besteht aus 71,91 Proc. Calcium und 28,09 Proc. Sauerstoff. In ihren Verwandtschaften steht sie meistens dem Baryt, Strontian, Kali und Natron nach, geht aber stets dem Ammoniak und der Talkerde vor.

Das Kalkerdehydrat enthält 1 At. Kalkerde und 1 At. Wasser, ĊaḢ, sein Atom wiegt 468,5, und es besteht aus 76 Proc. Erde und 24 Proc. Wasser.

b) *Das Superoxyd.* Ob dieses auf trockenem Wege erhalten werden kann, ist unbekannt. Man erhält das Hydrat des Superoxyds, wenn in eine Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd Kalkwasser in kleinen Portionen getröpfelt wird, wobei nach einigen Augenblicken sich glänzende, kleine Schuppen abscheiden. Wird viel Kalkwasser auf einmal zugesetzt, so schlägt es sich in Form eines weissen Pulvers nieder. Es wird von selbst zersetzt, wenn es unter Wasser gelassen wird, und diese Zersetzung wird sehr befördert, wenn man es erwärmt. Beim Trocknen im luftleeren Raume wird es grösstentheils zersetzt. Nach Thénard ist das Calcium darin mit doppelt so viel Sauerstoff, wie in der Kalkerde, verbunden; es besteht aus 1 At. Calcium und 2 At. Sauerstoff, C̈a.

Schwefelcalcium. Dieses wird eben so gewonnen wie das Schwefelbarium. Auf trockenem Wege erhält man nur das Einfach-Schwefelcalcium. Es ist ein weisser, in's Röth-

liche ziehender Körper, der in Wasser sehr wenig auflöslich ist, und auch von demselben gar nicht verändert wird, wenn er auch sehr lange darunter aufbewahrt wird. Die Auflösung in Wasser ist farblos, schmeckt hepatisch und zugleich alkalisch. Im luftleeren Raum abgedampft, bleibt das Schwefelcalcium in weissen Krystallen auf den Wänden des Gefässes zurück. Das Einfach-Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln wie das Schwefelbarium. Es wurde daher vormals Cantons Phosphor genannt. Es besteht aus 1 At. Calcium und 1 At. Schwefel, $\acute{C}a$, sein Atom wiegt 457,184 und es enthält 56 Proc. Calcium und 44 Proc. Schwefel.

Wird Kalkerdehydrat mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die mit Schwefel noch nicht ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, rothgelbe, nadelförmige, 4- oder 6seitige Prismen daraus ab, welche sich, nach dem Trocknen im luftleeren Raum, in der Luft unverändert erhalten. Sie schmecken scharf alkalisch und hepatisch. Im feuchten Zustand oxydiren sie sich. Diese Krystalle sind, nach Herschel, *Zweifach-Schwefelcalcium*, bestehend aus 1 Atom Calcium und 2 At. Schwefel, $\acute{\acute{C}}a$. Es enthält 3 Atome Krystallwasser, $\acute{\acute{C}}a\dot{H}^3$, welches 33,89 Proc. ausmacht, und beim gelinden Erhitzen im luftleeren Raum ausgetrieben werden kann, wobei das Zweifach-Schwefelcalcium als ein weisses Pulver zurückbleibt. Die Krystalle erfordern 400 Th. Wasser von + 16° zur Auflösung; weniger kochendheisses. Man soll eine grössere Menge von Krystallen erhalten, wenn man die Flüssigkeit mit dem überschüssigen Schwefel und Kalk erkalten lässt.

Wird kaustische Kalkerde, oder besser Einfach-Schwefelcalcium, mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst sich so viel Schwefel auf, bis das Calcium mit 5mal so viel Schwefel wie im Einfach-Schwefelcalcium verbunden ist, das heisst: es entsteht *Fünffach-Schwefelcalcium*. Wendet man kaustische Kalkerde an, so enthält die Auflösung ausserdem Zweifach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaure Kalkerde. Man bedient sich dieser Auflösung bei den Bleichereien zum Beuchen, da sie wohlfeiler ist als Pottaschenlauge. Dieses Schwefelcalcium ist in Alkohol löslich; es kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern trocknet im luftleeren Raum zu einer schön gelben Masse ein. Bei der

trocknen Destillation geht Schwefel weg, und es bleibt Einfach-Schwefelcalcium zurück. Es besteht aus 1 Atom Calcium und 5 At. Schwefel, $\dddot{Ca}$, sein Atom wiegt 1261,844, und es enthält 20,29 Proc. Calcium und 79,71 Proc. Schwefel.

Phosphorcalcium. Wenn man auf Kalkerde, die man in einem langhalsigen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, Phosphor in kleinen Stücken wirft, so entsteht ein Gemenge von phosphorsaurer Kalkerde und Phosphorcalcium. Die Erde schwillt auf und wird chocolatebraun; man setzt einen Ueberschuss von Phosphor zu, welchen man bei gelinder Hitze abdestillirt. Wenn die Hitze zu hoch steigt, so ändern sich die Verwandtschaften. Der Phosphor entweicht und nur die Kalkerde bleibt zurück. — Das Phosphorcalcium zersetzt das Wasser mit grosser Leichtigkeit und entbindet Phosphorwasserstoffgas unter Bildung von unterphosphorigsaurer Kalkerde. Mann muss es nicht mit nassen Händen berühren, denn es entzündet sich dann leicht und brennt. Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, giebt es selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff in grosser Menge und bietet eine leichte Methode dar, sich grosse Quantitäten dieses Gases zu verschaffen.

8. Magnesium.

Dieses Metall wurde, mit Quecksilber verbunden, zuerst von H. Davy dargestellt, dem es aber nicht glückte, dasselbe quecksilberfrei zu erhalten. Bussy, welcher später versuchte, dasselbe nach der Methode zu reduciren, nach welcher Wöhler die Radikale einiger der folgenden Erden hergestellt hatte, nämlich durch Zersetzung der wasserfreien Chlorverbindung mit Kalium, erhielt es in reinem Zustand. Nach Liebig verfährt man hierbei am besten folgendermaassen: Man bereitet sich wasserfreies Chlormagnesium, indem man eine Auflösung von Salmiak und eine Auflösung von Talkerde in Chlorwasserstoffsäure, zu gleichen Theilen mit einander vermischt, zur Trockne abdampft, und das trockene Gemenge nach und nach in einen glühenden Platintiegel einträgt, in welchem man es so lange zu erhitzen fortfährt, bis aller Salmiak vertrieben ist, und die Masse ruhig fliesst. Nach dem Erkalten ist sie farblos, durchscheinend, blättrig-krystallinisch; sie ist wasserfreies Chlormagnesium. — Auf den Boden einer geraden,

an dem einen Ende zugeschmolzenen, 3 bis 4 Linien weiten Glasröhre legt man 10 bis 20 Stück erbsengrosse Kugeln von Kalium, und darüber Stücke von Chlormagnesium. Diese werden über glühenden Kohlen erhitzt, so dass sie eben zu schmelzen anfangen, und in diesem Augenblick neigt man die Röhre, so dass das geschmolzene Kalium zwischen das Chlormagnesium fliesst, wo dann das Magnesium unter starker Feuererscheinung reducirt wird. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser gebracht, wobei sich das gebildete Chlorkalium auflöst, und das reducirte Magnesium in Gestalt grösserer oder kleinerer geschmolzener Kügelchen abscheidet.

In Verbindung mit Quecksilber kann man das Magnesium auch durch die Einwirkung der Elektricität erhalten. In dieser Absicht muss man ein Gemenge von einem Talkerdesalz mit Talkerdehydrat bereiten, weil für sich dieses letztere in dem Wasser, womit es angerührt wird, fast ganz unlöslich ist. Das Magnesium vom Quecksilber zu befreien, ist viel schwieriger, als bei den vorhergehenden Metallen, weil es das Glas zu reduciren anfängt, ehe noch alles Quecksilber verflüchtigt ist.

Das Magnesium ist silberweiss, stark glänzend, und lässt sich hämmern und feilen. Es ist sowohl in der Luft, als in kaltem und warmen Wasser unveränderlich. Mit Chlorkalium als Fluss bedeckt und in einem Tiegel erhitzt, lassen sich die einzelnen Kugeln bei einer Temperatur zusammenschmelzen, die den Schmelzpunkt des Silbers nicht zu übersteigen scheint. Von Säuren, selbst den schwachen, wird das Magnesium unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst. Bei einer Temperatur, wobei grünes Glas erweicht, entzündet es sich und verbrennt mit grossem Glanz zu Talkerde. Geschieht diess auf Glas, so entsteht unmittelbar auf der Stelle, wo das Metall lag, ein schwarzbrauner Flecken, vermuthlich von reducirtem Kiesel. Mit Schwefel verbindet es sich nicht beim Schmelzen, aber in Chlorgas entzündet es sich.

Das Atom des Magnesiums wiegt 158,352, und wird mit Mg ausgedrückt*). Das Magnesium hat nur ein einziges Oxyd, nämlich:

Die

*) Das Magnesium hat von verschiedenen Chemikern verschiedene Namen erhalten. Humphry Davy nannte es Magnium, um es

Die Talkerde. Im Anfange des vorigen Jahrhunderts verkaufte man in Rom ein weisses Pulver, unter dem Namen *Magnesia alba*, das alle Krankheiten heilen sollte. Zehn Jahre nachher fand man, dass sich dieses Pulver, welches man für Kalkerde hielt, aus dem Bittersalz ziehen lasse, und 1755 bewies Black, dass es eine eigene Erdart sei. Sie wird bald Magnesia, bald Bittererde, bald Talkerde genannt; das letztere, weil sie einen Bestandtheil des Talkes ausmacht. Sie kommt weniger häufig, als die Kalkerde, aber doch in allen drei Naturreichen vor.

Man erhält sie aus der schwefelsauren Talkerde, die gewöhnlich englisches oder Bittersalz genannt, und aus einigen Quellen in England und Deutschland im Ueberflusse gewonnen wird. Man löst 1 Theil schwefelsaure Talkerde in 6 Theilen kochendem Wasser auf, und vermischt die filtrirte, noch heisse Auflösung mit einer ebenfalls kochendheissen Auflösung von 1 Theil reinem, kieselfreien, kohlensauren Kali in 4 Theilen reinem Wasser. Dabei entsteht ein Niederschlag, welcher abgesondert, gewaschen und getrocknet wird. Er besteht aus kohlensaurer Talkerde, und in der Auflösung bleibt schwefelsaures Kali zurück. Die Fällung muss bei Siedehitze geschehen, weil sonst die, für die Talkerde zu grosse Menge der Kohlensäure des Kali's einen grossen Theil davon aufgelöst hält. Der erhaltene Niederschlag wird bis zum Glühen erhitzt, wobei er seine Kohlensäure fahren lässt, und die Talkerde als ein weisses Pulver rein zurückbleibt. Sie ist für sich gänzlich unschmelzbar, selbst im Brennpunkte des Brennspiegels, und vermindert die Leichtschmelzbarkeit anderer Erdgemenge. Mit Wasser zu einer Kugel geformt und darauf hart und lange gebrannt, wird sie leuchtend, wenn man sie im Dunklen gegen eine warme Eisenplatte streicht.

Die reine Talkerde erhitzt sich nicht mit Wasser, verbindet sich aber damit in fester Gestalt. Die Talkerde ist, wie die Kalkerde, in kaltem Wasser leichter auflöslich, als in kochendem. Nach Fife werden 36000 Theile kochendes Wasser erfordert, um 1 Theil gebrannte Talkerde aufzulösen, da sie sich hingegen in 5142 Theilen Wasser von + 15° auf-

---

nicht mit Manganesium zu verwechseln, welcher Name nach der älteren Nomenclatur dem Mangan (*Manganium*) gegeben wird. Einige deutsche Chemiker haben es sogar Talcium nennen wollen.

lösen lässt. Ihr specifisches Gewicht beträgt 2,3. Ihre alkalische Reaction ist schwach, aber deutlich. Das Hydrat der Talkerde kommt in der Natur in weissen, glänzenden Schuppen krystallisirt vor; man hat es in Nordamerika bei Hoboken, und in Europa auf den Orkney-Inseln, an beiden Stellen in Serpentin, gefunden. Es zieht keine Kohlensäure aus der Luft an. Umgekehrt verhält sich in dieser Hinsicht das künstliche Hydrat zufolge seines pulverförmigen Zustandes.

Mit Säuren bildet sie sehr bitter, widerlich schmeckende Salze, woher sie auch den Namen Bittererde erhalten hat. Von anderen Erden zeichnet sie sich hauptsächlich durch die Eigenschaft aus, mit Schwefelsäure ein leichtlösliches, neutrales, bitteres Salz zu geben, wogegen die andern alkalischen Erden schwerlösliche, und die eigentlichen Erden süsse oder zusammenziehende Salze mit dieser Säure bilden. Ein charakteristisches Kennzeichen für die Talkerde ist, dass, wenn man sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd vermischt, eintrocknet und, z. B. in der Löthrohrflamme, stark glüht, sie nach dem Erkalten rosenroth wird.

Die Talkerde enthält 1 Atom von jedem Element, $\dot{Mg}$, ihr Atom wiegt 258,352, und sie besteht in 100 Theilen aus 61,29 Magnesium und 38,71 Sauerstoff. Das Hydrat besteht aus 1 At. Talkerde und 1 At. Wasser, $\dot{Mg}\dot{H}$, und enthält 30,32 Procent Wasser und 69,68 Procent Talkerde. In den Graden ihrer Verwandtschaft wetteifert sie mit dem Ammoniak, welches bisweilen von ihr ausgetrieben wird, dagegen aber umgekehrt auch die Talkerde zum Theil niederschlägt. Ammoniak und Talkerde bilden ausserdem mit den meisten Säuren häufig Doppelsalze. — Die Talkerde wird viel in der Medicin benutzt.

Schwefelmagnesium. Es ist sehr wenig bekannt. Durch Schmelzen von Schwefel mit Magnesium oder mit Talkerde bekommt man es nicht, denn der Schwefel geht bei der zu seiner Verflüchtigung nöthigen Hitze fort und die Talkerde bleibt rein zurück. Kocht man reine Talkerde mit Wasser und Schwefel, so löst sich nach und nach etwas Schwefelmagnesium auf, die Auflösung geht aber nur mit Schwierigkeit und in kleiner Menge vor sich. Durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Auflösungen von anderen Schwefelmetallen, z. B. von Schwefelbarium, bekommt man Auflösungen von Schwefelmagnesium, indem das Barium sich mit dem

Sauerstoff und der Schwefelsäure der Talkerde verbindet und niederschlägt. Die beste Art, auf nassem Wege Schwefelmagnesium zu bereiten, besteht darin, dass man Talkerdehydrat in Wasser vertheilt und einen Strom von Schwefelwasserstoff hineinleitet, bis ein Theil der Erde aufgelöst ist. Man filtrirt alsdann die Auflösung und bringt sie in einer Retorte zum Kochen. Indem der nicht zersetzte Schwefelwasserstoff entweicht, schlägt sich eine weisse, schleimige Masse nieder, welche Schwefelmagnesium ist. Auch erhält man dasselbe, wenn man eine kochende Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit einer Auflösung von Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium vermischt. Es enthält in diesem Zustande eine nicht bestimmte Quantität chemisch gebundenes Wasser; Säuren lösen dasselbe augenblicklich und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf. Es besteht aus 1 Atom Magnesium und 1 At. Schwefel, $\dot{M}g$, sein Atom wiegt 359,517, und es enthält 44,05 Procent Magnesium und 55,95 Procent Schwefel. — Die Eigenschaften des gelben Schwefelmagnesiums, welches man in aufgelöster Form erhält, wenn man das Fünffach-Schwefelbarium mit schwefelsaurer Talkerde fällt, sind noch nicht untersucht.

9. Aluminium.

Der Name dieses Metalles kommt von Alumen, der lateinischen Benennung des Alauns, eines Doppelsalzes aus Thonerde, Kali und Schwefelsäure.

Nach vielen missglückten oder nur unvollständig geglückten Versuchen, theils von Davy, theils von mir und von Oersted, gelang es endlich Wöhler, dieses Metall isolirt darzustellen. Oersted hatte entdeckt, dass, wenn man über ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohlenpulver in der Glühhitze Chlorgas leitet, ein wasserfreies Chloraluminium entsteht, welches bis dahin noch nicht bekannt gewesen war. Aus diesem Chloraluminium, indem er es mit Kalium erhitzte, schied Wöhler das Aluminium ab. Der Versuch kann nicht in einem Glasgefässe vorgenommen werden, weil die Reduction von einer sehr heftigen Feuer-Entwickelung begleitet ist. Am besten eignet sich dazu ein kleiner Porzellantiegel oder ein Platintiegel, dessen Deckel man hierbei mittelst eines Drathes befestigen muss. Auf den Boden des Tiegels legt man einige, von

anhängendem Steinöl wohl befreite, Stücke von kohlenstofffreiem Kalium und bedeckt diese mit, dem Volumen nach, ungefähr gleich viel Chloraluminium-Stückchen. Hierauf erhitzt man den, mit seinem Deckel fest bedeckten Tiegel über der Weingeistlampe, anfangs gelinde, wenn er von Porzellan ist, damit er nicht bei der im Inneren vor sich gehenden Feuerentwickelung springe, und dann stärker, bis letztere vorbei ist, was noch lange vor dem Glühen eintritt. Der Moment der Reduction giebt sich durch ein Geräusch und durch plötzliches Erglühen der Wände des Tiegels zu erkennen. Mit den Quantitäten der beiden sich zersetzenden Stoffe muss man es so einrichten, dass weder so viel Kalium vorhanden ist, dass die reducirte Masse alkalisch wird, noch so viel überschüssiges Chloraluminium, dass man davon im Moment der Reduction sich verflüchtigen sieht. — Die reducirte Masse ist in der Regel völlig geschmolzen und schwarzgrau. Man lässt den Tiegel vollkommen erkalten und wirft ihn alsdann in ein grosses Glas voll Wasser, worin sich die Salzmasse, unter schwacher Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases, auflöst und dabei ein graues Pulver abscheidet, das bei näherer Betrachtung, besonders im Sonnenscheine, als aus lauter kleinen Metallflittern bestehend erscheint. Nachdem es sich abgesetzt hat, giesst man die Flüssigkeit ab, bringt es auf ein Filtrum, wäscht es mit kaltem Wasser aus und trocknet es. Es ist das Aluminium.

In diesem Zustande bildet das Aluminium ein graues Pulver, sehr ähnlich dem Pulver von Platin; meist bemerkt man darin auch nach dem Trocknen grössere metallglänzende Flitter, und zuweilen auch kleinere, etwas zusammenhängende, wie schwammige Massen von mattem, zinnweissen Metallglanz. Unter dem Polirstahl nimmt auch das Pulver sehr leicht vollkommen zinnweissen Metallglanz an, und in einem Achatmörser gerieben, lässt es sich etwas zusammendrücken, und bildet dann grössere, metallglänzende Flitter. In diesem pulverförmigen Zustand leitet das Aluminium so wenig die Elektricität, dass es, als Zwischenglied in einem hydroelektrischen Paare angewendet, die Wirkung gänzlich unterbricht, wiewohl nicht zu bezweifeln ist, dass es im zusammenhängenden Zustande ein besserer Leiter sein werde. — Bei einer Hitze, wobei Roheisen schmilzt, ist es nicht schmelzbar.

Erhitzt man das Aluminium bis zum Glühen an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit grossem Glanze zu weisser Thonerde. Streut man das pulverförmige Metall in eine Lichtflamme, so bildet jedes Stäubchen einen sprühenden Funken, eben so glänzend wie verbrennendes Eisen. In reinem Sauerstoffgase verbrennt es mit einem Glanze, den das Auge kaum zu ertragen vermag, und mit einer so starken Wärme-Entwickelung, dass die dabei entstehende Thonerde wenigstens theilweise schmilzt, und eine solche Härte annimmt, dass sie nicht bloss Glas ritzt, sondern dasselbe schneidet. Um sich zu entzünden, muss indessen das Aluminium, selbst im Sauerstoffgase, bis zum Glühen erhitzt werden.

In Wasser oxydirt sich das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und Wasser kann von darin liegenden, blanken Aluminiumblättchen abdunsten, ohne dass letzteres seinen Glanz verliert. Erwärmt man aber das Wasser bis fast zum Kochen, so fängt das Metall an, schwach Wasserstoffgas zu entwickeln, was selbst nach dem Erkalten noch längere Zeit fortdauert, endlich aber wieder ganz aufhört. Jedenfalls geht diese Oxydation nur äusserst langsam vor sich; dagegen löst sich das Metall in verdünnten Säuren unter Wasserstoffgas-Entwickelung schnell auf. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es nur beim Erhitzen aufgelöst. In den Auflösungen der kaustischen Alkalien, selbst in Ammoniak, löst es sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, ganz leicht auf, und das Ammoniak behält dabei die gebildete Thonerde aufgelöst, von der es, wenn sie ihm schon fertig gebildet dargeboten wird, nur Spuren aufzulösen vermag. Wegen dieser Auflöslichkeit des Aluminiums in kaustischen Alkalien ist es bei der Darstellung desselben nothwendig, keinen Ueberschuss von Kalium anzuwenden, weil sich sonst mit dem Kalium zugleich Aluminium unter Wasserstoffgas-Entwickelung auflösen würde. Auch muss man, um so viel wie möglich die Einwirkung von möglicherweise gebildetem Kali zu vermeiden, die reducirte Masse mit einer grossen Menge Wasser auf einmal behandeln. —

Das Atom des Aluminiums wiegt 171,166; indessen kennt man bis jetzt noch keine Verbindungen, in welchen es anders als zu einem Doppelatom enthalten wäre. Dieses bezeichnen wir mit $\dot{A}l$, und sein Gewicht ist 342,332.

Wir kennen bis jetzt nur ein einziges Oxyd von diesem Metall, nämlich die

Thonerde. Diese Erde ist eine der häufigsten Bestandtheile unsers Erdballs. Man findet sie zuweilen in ungebundenem Zustande und krystallisirt; dieses Mineral wird Corund genannt. Ist sie dabei durchsichtig und gefärbt, so bildet sie zwei Edelsteine, den Rubin und den Saphir. Sie kommt ferner mit Kali und Kieselsäure in den gewöhnlichsten Gemengtheilen des Granits und Gneises, dem Feldspath und dem Glimmer, so wie in einer sehr grossen Anzahl anderer Mineralien vor.

Aus dem Alaun wird sie auf folgende Art bereitet: Gewöhnlicher Alaun wird in kochendem Wasser aufgelöst und einige Male nacheinander umkrystallisirt, um ihn von einem geringen Gehalt an Eisenoxyd zu befreien, welches ihm hartnäckig anhängt. Eine Probe, dass der Alaun eisenfrei sei, ist, dass er sich klar und ohne Rückstand in einer Lauge von kaustischem Kali auflöst. Enthält er Eisenoxyd, so setzt sich dasselbe sogleich, oder nach einigen Stunden in gelben Flocken ab. Der gereinigte Alaun wird nun in kochendem Wasser aufgelöst, und die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, worauf etwas kohlensaures Kali im Ueberschuss zugesetzt wird, womit die Flüssigkeit gelinde digerirt wird, um ein basisches Salz von Thonerde und Schwefelsäure zu zersetzen, welches anfangs vom Alkali niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen und wohl ausgewaschen, worauf er in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und dann, nachdem die Flüssigkeit, wenn sie nicht klar war, filtrirt worden ist, mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak ausgefällt wird. Der Grund dieses letzteren Verfahrens ist, dass sich die Thonerde, wenn sie mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali gefällt wird, mit einem nicht unbedeutenden Antheile des Salzes verbindet, welches dann nicht mehr mit Wasser ausgezogen werden kann. Fällt man dagegen die Alaunauflösung sogleich mit Ammoniak, so ist der Niederschlag ein basisches Salz, aus welchem das Ammoniak nicht alle Schwefelsäure auszuziehen vermag. Auch der Niederschlag aus der Chlorwasserstoffsäure ist ein basisches Salz,

wenn nicht ein Ueberschuss von Ammoniak zugesetzt wird. Der erhaltene Niederschlag ist sehr voluminös und erfordert ein sehr lange fortgesetztes Auswaschen, um ihn von allen Antheilen der Flüssigkeit zu befreien, aus welcher er gefällt wurde; beim Trocknen schrumpft er bis zu wenigen Procenten vom Volumen der feuchten Masse zusammen. Er ist nun das Hydrat der Thonerde, welches beim Glühen reine Thonerde liefert. 100 Th. Alaun geben nur $10\frac{2}{3}$ Th. Thonerde.

In Frankreich bereitet man eine Art von Alaun, der aus Schwefelsäure, Ammoniak und Thonerde besteht; dieses Salz braucht man bloss in einem Platintiegel so lange zu glühen, bis es nichts mehr am Gewichte verliert, um reine Thonerde zu erhalten.

Die reine Thonerde ist weiss, in Pulvergestalt leicht und locker. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch, hängt sich aber an die Zunge an, und wirkt etwas zusammenziehend auf dieselbe. In der Hitze, welche das, in die Flamme einer Weingeistlampe geblasene Sauerstoffgas giebt, schmilzt sie langsam zu einem klaren, farblosen Glase. Das specifische Gewicht der nativen Krystalle der Thonerde ist 3,9 bis 3,97.

Sie ist im Wasser völlig unauflöslich, ob sie gleich eine starke Verwandtschaft zu ihm hat, und selbst im getrockneten Zustand sehr viel Wasser enthält, welches sie erst durch Glühen verliert. Die geglühte wasserfreie Thonerde condensirt die Feuchtigkeit aus der Luft in weit höherem Grade, als andere Erden, so dass sie bei feuchtem Wetter bis 15 Procent an Gewicht zunimmt. Auf dieser Eigenschaft der Thonerde, das Wasser leicht einzusaugen und lange an sich zu behalten, beruht ihr wohlthätiger Einfluss auf die Ackererde, welche dadurch der Trockenheit der Luft besser widersteht, und das zum Gedeihen der Gewächse erforderliche Wasser an sich hält.

Das Hydrat der Thonerde, so wie es durch die Fällung mit Ammoniak aus Chloraluminium erhalten wird, ist in feuchtem Zustande weiss, wird aber beim Trocknen durchscheinend und dann bisweilen gelblich, welches indessen von eingemengten organischen Materien herrührt, zu welchen die Erde grosse Verwandtschaft hat, und in diesem Falle schwärzt sich auch die Erde beim ersten Einwirken der Hitze, wenn sie geglüht wird. Diese Verwandtschaft des Thonerdehydrats ist so gross, dass, wenn man sie mit Auflösungen von Pflan-

zenfarben digerirt, sie sich mit der Farbe verbindet und dieselbe ganz aus der Flüssigkeit fällt, wenn die Menge des Hydrats hinreichend war. Auf dieser Eigenschaft des Thonerdehydrats beruht die Bereitung von Lackfarben, deren ich in der vegetabilischen Chemie erwähnen werde. Das Thonerdehydrat wird, besonders so lange es noch feucht ist, leicht von Säuren aufgelöst. Nach dem Trocknen geschieht diess etwas schwieriger. Das Hydrat der Thonerde kommt auch, als eine Seltenheit, im Mineralreiche vor. Es ist in Nordamerika gefunden worden, und bildet eine weisse, halbdurchscheinende, nicht krystallisirte Materie, ähnlich erstarrten Tropfen. Man hat es in der Mineralogie Gibbsit genannt. Eine andere Art davon, der Diaspor, findet sich in Sibirien. Sowohl das künstlich dargestellte, als die natürlichen Hydrate der Thonerde, haben die Eigenschaft, wenn sie nicht ganz pulverförmig sind, beim Erhitzen in unendlich viele, kleine Theilchen zu zerfallen; besonders ausgezeichnet bietet der Diaspor diese Eigenschaft dar, der dabei ganz zu Staub zerfällt, was auch zu seinem Namen Veranlassung gab.

Nachdem durch Glühen der Wassergehalt aus der Thonerde ausgetrieben ist, löst sie sich schwierig in Säuren auf. Verdünnte Säuren greifen sie nicht mehr an; aber durch lange Digestion, z. B. mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, wird sie aufgelöst, in ersterem Falle zu einer gelblichen Flüssigkeit, Chloraluminium, und in letzterem zu einer festen, weissen Salzmasse, schwefelsaurer Thonerde, welche dann in Wasser aufgelöst werden kann. Die neutralen Auflösungen der Thonerde haben einen zusammenziehenden, etwas süsslichen Geschmack. Mit Kohlensäure kann sich die Thonerde nicht verbinden.

Vom ätzenden Kali und Natron wird die Thonerde in Menge, und selbst auch von der Baryt- und Strontianerde, aufgelöst, vom ätzenden Ammoniak aber in sehr geringer Menge. Ueberhaupt hat dieselbe zu den Alkalien, den alkalischen Erden und zu einigen der stärkeren Metalloxyde eine so ausgezeichnete Verwandtschaft, dass sie sich gegen dieselben wie eine Säure verhält.

Bei chemischen Analysen bedient man sich der ätzenden Kalilauge, um die Thonerde aufzulösen und von den Metall-

oxyden und anderen Erdarten abzuscheiden, welche damit verbunden sein können. Aus den Auflösungen in ätzenden Alkalien wird die Thonerde durch Säuren und Ammoniaksalze wieder gefällt, deren Säure das feuerfeste Alkali sättiget, während das Ammoniak ausgetrieben, und die Thonerde gefällt wird. Dabei muss man jedoch beobachten, dass man die Thonerde nach ihrer Wiederauflösung in der zugesetzten Säure, wenn das Resultat gewogen werden soll, durch kohlensaures, nicht aber durch ätzendes Ammoniak niederschlagen muss, weil sonst ein Ueberschuss des Fällungsmittels ein wenig Erde in der Auflösung zurückhält. Mit kohlensauren feuerfesten Alkalien geht sie eine im Wasser unlösliche Verbindung ein, die sich in Säuren mit Aufbrausen auflöst und sich gelinde glühen lässt, ohne dass sich die Thonerde näher mit dem reinen Alkali verbindet, und ohne dass die Kohlensäure ausgetrieben wird.

Mit Talkerde und Zinkoxyd giebt die Thonerde Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, und sehr harte und zum Theil edle Steinarten bilden, welche man Spinell (*Rubis-Spinell*) und Gahnit nennt. In diesen Verbindungen spielt die Thonerde die Rolle einer Säure, und sie sind in einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt, dass die Thonerde 3mal den Sauerstoff der Talkerde oder des Zinkoxyds enthält. Man nennt diese Art von Verbindungen Aluminate. Die auf nassem Wege hervorgebrachte Verbindung von Thonerde mit Talkerde, z. B. wenn sie zusammen aus einer Auflösung gefällt werden, wird nur unvollkommen durch kaustisches Kali zerlegt, welches nur einen Theil der Thonerde daraus zu ziehen vermag. Enthält das Thonerdehydrat etwas Talkerde, so hat es, selbst wenn die Talkerde nur $\frac{1}{2}$ Proc. beträgt, die Eigenschaft, sich mit Wasser zu erwärmen, wenn es nach dem Glühen damit befeuchtet wird, so dass, wenn man ein Glas oder einen Platintiegel in der Hand hält und darin die geglühte Erde mit Wasser befeuchtet, man fühlt, wie sich das Gefäss erwärmt. Diese Erscheinung entsteht indessen durch keine chemische Verbindung, sondern scheint von der Erwärmung durch Befeuchtung herzurühren, welche Pouillet entdeckt hat (vergl. Th. I. S. 416.), wiewohl dieser einer von den Fällen ist, in welchen die Erwärmung am stärksten ist. Wird die so geglühte Erde in

concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt zuletzt ein weisses Pulver unaufgelöst, welches am längsten der Säure widersteht. Dieses ist das Aluminat der Talkerde.

Zur Erkennung der Thonerde benutzt man drei ihrer Eigenschaften, nämlich 1) ihre Auflöslichkeit in kaustischem Kali, 2) ihre Eigenschaft, mit Schwefelsäure und Kali Alaun zu geben, welchen man krystallisiren lässt, und an seiner Krystallgestalt und seinem Geschmack erkennt, und 3) dass sie, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und stark erhitzt, eine schön blaue, ungeschmolzene Masse giebt. Diese Probe ist von allen die leichteste und sicherste.

Die Thonerde und ihre Salze werden sehr viel in der Färberei, wegen der zuvor erwähnten Eigenschaft dieser Erde, sich mit Farbestoffen zu verbinden, angewandt. Die Verbindungen der Thonerde mit Kieselsäure machen die Hauptmasse von Porzellan, Fayence, Töpferwaare und Ziegel aus, mit einem Wort, von allen den technischen Gegenständen, wozu die Thonarten das Material abgeben.

Die Thonerde besteht aus 1 Doppelatom Aluminium und 3 Atomen Sauerstoff, $\ddot{A}l$, ihr Atom wiegt 642,332, und sie enthält in 100 Th. 53,3 Aluminium und 46,7 Sauerstoff. Ihr Hydrat, sowohl der Gibbsit als das künstliche, besteht aus 1 Atom Thonerde und 3 At. Wasser, $\ddot{A}l\dot{H}^3$, und enthält 65,51 Proc. Erde und 34,49 Proc. Wasser, dessen Sauerstoff gleich ist dem der Thonerde. Der Diaspor besteht aus 1 Atom Thonerde und 1 Atom Wasser, $\ddot{A}l\dot{H}$, die Erde enthält darin 3mal den Sauerstoff des Wassers. Die Thonerde ist nächst dem Lithion das an Sauerstoff reichste basische Oxyd, ihre Affinitäten als Salzbasis sind daher schwächer als viele der eigentlichen Metalloxyde, und sie hat gerade desshalb die Eigenschaft, welche wir eben kennen gelernt haben, nämlich sich zu Alkalien und alkalischen Erden, d. h. zu den stärkeren Salzbasen, in gewissen Fällen wie Säure, oder, mit einem allgemeineren Ausdruck, wie ein elektronegatives Oxyd, verhalten zu können.

Schwefelaluminium. Man kann Schwefel von Aluminium abdestilliren, ohne dass eine Vereinigung vor sich geht. Lässt man aber Schwefel auf stark glühendes Aluminium fallen, so dass es sich in einer Atmosphäre von Schwefelgas befindet, so geht die Vereinigung unter sehr lebhaftem Erglühen der

ganzen Masse vor sich. Das Schwefelaluminium ist eine schwarze zusammengesinterte, halbmetallische Masse, die unter dem Polirstahle eisenschwarzen Metallglanz annimmt. An der Luft riecht es sehr stark nach Schwefelwasserstoffgas, schwillt nach und nach auf und zerfällt bald zu einem grauweissen Pulver. Auf der Zunge erregt es, mit dem Gefühl von Wärme, einen stechenden Geschmack nach Schwefelwasserstoff. In reines Wasser gebracht, entwickelt es rasch Schwefelwasserstoffgas, unter Abscheidung von Thonerde. Das Schwefelaluminium ist eine sehr schwache Schwefelbase, deren Salze sich durch Einwirkung von Wasser sehr leicht zersetzen, unter Umwandlung der Base in Thonerde. Es besteht aus 1 Doppelatom Aluminium und 3 At. Schwefel, $\dddot{Al}$.

Phosphoraluminium. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen des Metalls in Phosphorgas oder in Phosphorwasserstoffgas. Die Vereinigung ist von Feuer-Erscheinung begleitet. Das Phosphoraluminium ist eine schwarzgraue, pulverige Masse, die unter dem Polirstahl dunklen Metallglanz annimmt. An der Luft riecht es beständig nach Phosphorwasserstoffgas, und in Wasser oxydirt es sich, unter Entwickelung desselben Gases.

10. Beryllium. (*Glycium.*)

Das Beryllium ist ebenfalls zuerst von Wöhler, auf ganz analoge Weise wie das Aluminium, dargestellt worden. Chlorberyllium wird in einen Platintiegel schichtweise mit plattgedrückten Stücken von Kalium gelegt, vermittelst eines Drathes der Deckel auf den Tiegel befestigt, und dieser über einer Spirituslampe erwärmt. Die Reduction geht dann in einem Augenblick und mit so heftiger Feuer-Entwickelung vor sich, dass der Tiegel weissglühend wird. Man lässt ihn völlig erkalten und wirft ihn, nachdem der Deckel abgenommen ist, in ein grosses Glas voll Wasser. Die geschmolzene graue Masse aus Chlorkalium und Beryllium löst sich unter schwacher Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases auf, und das Beryllium scheidet sich als ein schwarzgraues Pulver ab, welches man abfiltrirt, auswäscht und trocknet. In diesem Zustande bildet das Beryllium ein dunkelgraues Pulver, welches ganz das Ansehen eines in fein zertheiltem Zustande gefällten Metalles hat. Unter dem Polirstahl nimmt

es einen dunklen Metallglanz an. Da es bei der heftigen Hitze, womit es reducirt wird, keine Art von Zusammenhang annimmt, so kann man vermuthen, dass es sehr schwerflüssig sei. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weder in der Luft, noch in Wasser, auch wenn dieses kochend ist. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit grossem Glanze zu weisser Beryllerde; es muss aber bis zum Glühen erhitzt werden. In Sauerstoffgas geht diese Verbrennung mit ausserordentlichem Glanze vor sich; die dadurch entstehende Beryllerde zeigt aber keine Art von Schmelzung. Enthält das Metall Beryllerdehydrat beigemengt, wie es zufolge einer unvollständigen Reduction der Fall sein kann, so sieht man bei seiner Verbrennung im Sauerstoffgase eine Flamme entstehen, die von Wasserstoffgas aus dem zersetzten Hydratwasser herrührt. In verdünnten Säuren löst sich das Beryllium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; in erwärmter concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas, und in Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas. Eben so wird es unter Wasserstoffgas-Entwickelung von einer Auflösung von kaustischem Kali aufgelöst; von Ammoniak dagegen wird es nicht angegriffen.

Wir nehmen an, dass sich das Beryllium, gleich wie das Aluminium, nur zu Doppelatomen mit Sauerstoff und Schwefel verbindet; sein Doppelatom wiegt 662,320, und wird mit Ġ (von Glycina) bezeichnet.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin in zwei Edelsteinen, dem Smaragd und Beryll, entdeckt, und ist seitdem noch in einigen wenigen anderen Steinarten aufgefunden worden. Man erhält sie am besten aus dem Beryll, von welchem sie auch ihren Namen erhalten hat, namentlich aus dem gemeinen, undurchsichtigen, einem weniger selten vorkommenden Mineral. Der Beryll enthält $13\frac{2}{3}$ Proc. Beryllerde, in Verbindung mit Kieselsäure und Thonerde. Der Beryll wird im Porphyrmörser ganz fein gepulvert und geschlämmt, nachher mit 3 Theilen kohlensaurem Kali im Platintiegel zusammengeschmolzen. Die gebrannte Masse wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und dann vorsichtig bis zur trocknen Masse abgedunstet, nachher wieder in Wasser aufgelöst, wobei die Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Die Auflösung, welche nun Chloraluminium und Chlorberyllium

enthält, wird mit ätzendem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und, ohne ihn vorher zu trocknen, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak macerirt, wodurch die Beryllerde aufgelöst wird, die Thonerde aber ungelöst zurückbleibt; hierzu ist jedoch eine sehr grosse Menge kohlensaures Ammoniak erforderlich. Die Auflösung wird dann abfiltrirt und nachher das kohlensaure Ammoniak durch Kochen ausgetrieben. Dabei schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches kohlensaure Beryllerde ist. Durch Waschen, Trocknen und Glühen bekommt man die Erde rein und frei von Kohlensäure.

Berthier hat eine wohlfeilere Methode zur Trennung von Beryllerde und Thonerde angegeben. Man löst die durch Ammoniak gefällten gemengten Erden, nach dem völligen Auswaschen, in kaustischem Kali auf, wobei eingemengtes Eisenoxyd zurückbleibt, sättigt die Kalilösung mit Salzsäure, und schlägt die Erde aus der Säure mit kaustischem Ammoniak nieder. Der Niederschlag wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt und Schwefligsäuregas hineingeleitet, bis alles wieder aufgelöst ist, worauf man die Auflösung so lange kocht, als noch Schwefligsäuregas weggeht. Dabei schlägt sich basische schwefligsaure Thonerde in Gestalt eines schweren Pulvers nieder, welches sich leicht abscheiden und auswaschen lässt. In der Flüssigkeit bleibt die Beryllerde aufgelöst, und kann durch Ammoniak niedergeschlagen werden. Diese Trennungsmethode der beiden Erden ist schärfer als die mit kohlensaurem Ammoniak, welches mit der Beryllerde stets etwas Thonerde auflöst. — Auch kann man diese beiden Erden auf die Weise von einander trennen, dass man aus ihrer gemeinschaftlichen Auflösung in Schwefelsäure die Thonerde sich als Alaun absetzen lässt; allein diess geht langsam und nur unvollständig. Man löst das gefällte Gemenge der beiden Erden in verdünnter Schwefelsäure auf, neutralisirt die saure Auflösung mit kohlensaurem Kali, fügt, wenn es erforderlich ist, noch mehr schwefelsaures Kali hinzu und lässt den gebildeten Alaun herauskrystallisiren. Sobald sich dieser abgesetzt hat und schwefelsaures Kali allein zu krystallisiren anfängt, wird die sehr concentrirte Mutterlauge abgegossen, mit Wasser verdünnt, und im Sieden mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Schlägt man die Erde mit kaustischem nieder, so ist sie nachher weniger leicht auszuwaschen.

Die reine Beryllerde hat weder Geruch noch Geschmack. Sie ist im Wasser völlig unauflöslich und giebt damit einen Teig, der zwar einigen Zusammenhang, aber keine Bildsamkeit besitzt. Sie ist unschmelzbar und erhärtet nicht, wie die Thonerde, im Feuer. Ihr specifisches Gewicht ist 2,967. Sie wird, wie die Thonerde, von den ätzenden feuerbeständigen Alkalien, nicht aber vom Ammoniak aufgelöst. In kohlensauren Alkalien und vorzüglich im kohlensauren Ammoniak ist sie sehr leicht auflöslich. Die Beryllerde kann wegen ihrer Auflöslichkeit in kaustischem Kali mit der Thonerde sehr leicht verwechselt werden. Sie unterscheidet sich aber davon *a*) durch ihre Auflöslichkeit in kohlensaurem Ammoniak, *b*) dadurch, dass sie mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun giebt, und *c*) mit Kobaltsolution, wie die Thonerde behandelt, nicht blau wird. Auch bietet das Fluorberylliumkalium ein Haupt-Unterscheidungsmittel der Beryllerde von andern Erden dar; dieses Salz scheidet sich nämlich in krystallinischen Schuppen aus, wenn man eine erhitzte und nicht zu verdünnte Lösung eines Beryllerdesalzes mit einer Lösung von Fluorkalium vermischt. Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist stärker, als die der Thonerde, aber schwächer, als die der Talkerde. Sie giebt mit Säuren süsse, zusammenziehende Salze, wovon sie auch in der französischen und englischen Nomenclatur den Namen Glycine oder Süsserde (vom griechischen Worte *γλυκυς*, süss) erhalten hat. Da jedoch auch die Yttererde und unter den Metallen das Blei und Cerium süsse Salze geben, so wird der in der deutschen Nomenclatur gewöhnliche Name Beryllerde vorgezogen.

Die Beryllerde besteht aus 1 Doppelatom Beryllium und 3 Atomen Sauerstoff, $\ddot{G}$, ihr Atom wiegt 962,521, und sie enthält in 100 Theilen 68,83 Beryllium und 31,17 Sauerstoff.

Die Beryllerde hat auch ein Hydrat, welches man erhält, wenn Chlorberyllium mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss gefällt wird. Es ist ein weisses voluminöses Pulver, welches vollkommen dem Thonerdehydrat gleicht. Die Verhältnisse seiner Zusammensetzung sind nicht untersucht. Es zieht Kohlensäure an, wenn es an freier Luft getrocknet wird.

Schwefelberyllium bildet sich, unter glänzender Feuer-Erscheinung, wenn Beryllium bis zum Glühen in Schwefelgas erhitzt wird. Es ist eine graue, ungeschmolzene Masse, die

im Wasser, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, jedoch nur schwer, auflöslich ist. Von Säuren wird es leicht zersetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Es ist eine ziemlich starke Schwefelbase, welche mit fast allen Sulfiden auflösliche Schwefelsalze bildet. Wiewohl sich das Beryllerdehydrat für sich nicht zersetzt, wenn man durch ein Gemenge desselben mit Wasser einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so geschieht diess doch, unter Bildung eines sich auflösenden Beryllium-Schwefelsalzes, wenn man gleichzeitig ein Sulfid, z. B. das von Arsenik oder von Molybdän, zusetzt.

Phosphorberyllium entsteht, wenn das Metall in gasförmigem Phosphor erhitzt wird, wobei es mit Lebhaftigkeit verbrennt. Die Verbindung ist grau, pulverförmig und entwickelt in reinem Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

11. Yttrium.

Dieses Metall ist zuerst von Wöhler dargestellt worden, und zwar ganz auf dieselbe Art, wie die beiden vorhergehenden. Die Zersetzung des Chloryttriums ist ebenfalls von einer sehr starken Feuer-Entwickelung begleitet. Beim Auflösen der erkalteten Masse in Wasser scheidet sich das Yttrium in völlig metallglänzenden, kleinen Schuppen ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es in diesem Zustande ein schwarzgraues, schimmerndes Pulver, welches aus lauter vollkommen metallglänzenden, eisenschwarzen Schuppen besteht. Es ist durch dieses metallische Ansehen sehr bestimmt vom Aluminium und Beryllium unterschieden. Unter dem Polirstahl zeigt es zwar vollkommen metallischen Strich, aber einen bei Weitem dunkleren Metallglanz als das Aluminium. — Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Yttrium weder in der Luft noch im Wasser. Bis zum Glühen in offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit grossem Glanze zu Yttererde. In Sauerstoffgas ist diese Verbrennung eine der glänzendsten Feuer-Erscheinungen, die man sehen kann. Die dadurch entstehende Yttererde zeigt deutliche Spuren von Schmelzung. In verdünnten Säuren löst sich das Yttrium mit Wasserstoffgas-Entwickelung auf. Dasselbe ist der Fall in kaustischem Kali, wiewohl weniger leicht. Ammoniak dagegen ist ohne Wirkung darauf.

Das Atom des Yttriums wiegt 402,514 und wird mit Y bezeichnet.

Die Yttererde wurde im J. 1794 von Gadolin in einem Minerale von Ytterby in Roslagen entdeckt, welches man anfangs Ytterit, später Gadolinit nannte. Sie wurde nachher von Ekeberg untersucht, der sie uns näher kennen lehrte und dieselbe auch, mit einem neuen Metalle verbunden, in einem Fossile auffand, welchem er den Namen Yttrotantal gab. Man hat diese Erde auch in Orthit und Pyrorthit gefunden, und ausserdem macht sie einen wesentlichen Bestandtheil zweier sehr seltner Mineralien aus, des Fluoryttriums und der phosphorsauren Yttererde. Bis jetzt ist diese Erde nur auf der scandinavischen Halbinsel und auf der Insel Bornholm in der Ostsee gefunden worden.

Die Yttererde ist also sehr selten. Man erhält sie aus dem Gadolinit, welcher aus Yttererde, Kieselsäure, Eisenoxydul und Ceroxydul besteht, auf folgende Weise: das Fossil wird gepulvert und in Königswasser aufgelöst, die erhaltene Auflösung von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt, mit Krystallen von schwefelsaurem Kali gemengt und damit 24 Stunden stehen gelassen. Man muss dazu mehr schwefelsaures Kali nehmen, als das Liquidum auflösen kann, und am besten ist es, eine Rinde von Krystallen anzuwenden und diese so zu stellen, dass ein Theil derselben über die Flüssigkeit hervorragt. In dem Maasse, als die Flüssigkeit gesättigt wird, schlägt sich ein weisses oder zuweilen gelbliches Pulver nieder, welches ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ceroxydul ist. Dieses Salz ist im Wasser für sich auflöslich, in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali aber unauflöslich. Diese Flüssigkeit wird hierauf filtrirt, und, wenn man will, der Niederschlag mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser ausgewaschen, dann die filtrirte Flüssigkeit mit ätzendem Ammoniak neutralisirt, und das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag wird auf dem Filtrum abgesondert und die klare Flüssigkeit mit ätzendem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist nunmehr basische schwefelsaure Yttererde, mit etwas Manganoxydul verunreiniget. Um dieselbe von diesem Oxyde und von der Säure zu befreien, wird sie noch feucht mit kohlensaurem Ammoniak, das in vielem Wasser auf-

aufgelöst ist, macerirt, filtrirt und die Auflösung durch Kochen vom Ammoniak befreit, wobei die Yttererde kohlensauer niederfällt. Ist die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks zu concentrirt, so tritt der Fall ein, dass die Erde, ohne aufgelöst zu werden, sich mit einem Theile des kohlensauren Ammoniaks zu einem weissen körnigen Pulver verbindet. Von der Kohlensäure wird die Yttererde durch Glühen befreit.

Die Yttererde ist im Wasser unauflöslich, geschmacklos, unschmelzbar und farblos, wenn sie von Mangan frei ist. Es glückt jedoch selten, dieselbe ganz farblos zu erhalten. Hält sie einen geringen Antheil Schwefelsäure, so ist sie immer schneeweiss. Sie ist schwerer als Baryterde; ihr specifisches Gewicht beträgt 4,842. Sie ist in ätzenden Alkalien gänzlich unauflöslich, und unterscheidet sich dadurch von den beiden vorhergehenden Erden; von den kohlensauren Alkalien aber, und vorzüglich vom kohlensauren Ammoniak wird sie aufgelöst, wiewohl in weit geringerer Menge als die Beryllerde. Von dieser letzteren unterscheidet sie sich hauptsächlich dadurch, dass sie durch Cyaneisenkalium gefällt wird. Mit Säuren giebt sie süsse Salze, wovon manche in amethystfarbenen Krystallen anschiessen. Die Yttererde unterscheidet sich von den andern Erden am leichtesten durch ihr schwefelsaures Salz, welches in kleinen amethystfarbenen Krystallen anschiesst; diese Krystalle fatisciren in der Wärme, und zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich ausnehmend langsam in Wasser auflösen. In ihren Verwandtschaften wird sie von den Alkalien und den alkalischen Erden übertroffen. Die Farbe ihrer Salze, so wie die Fällung durch Cyaneisenkalium — das einzige Beispiel unter den Erdarten — gab schon bei ihrer ersten Entdeckung Anlass zu der Meinung, dass sie metallischer Natur sei.

Die Yttererde enthält 1 Atom von jedem Element, $\dot{Y}$, ihr Atom wiegt 502,514, und sie besteht aus 80,1 Proc. Yttrium und 19,9 Proc. Sauerstoff.

Die Yttererde hat auch ein Hydrat, welches durch Fällung von Chloryttrium mit überschüssigem Ammoniak erhalten wird (aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Yttererde werden nur basische Salze gefällt). Es ist ein weisses, voluminöses Pulver, dessen Zusammensetzungs-Proportionen noch nicht bestimmt sind. Nach dem Trocknen wird es milchweiss, undurchsichtig. Während des Trocknens zieht es leicht Kohlensäure an. Beim

Glühen giebt es sein Wasser ab und wird dabei gewöhnlich schwach graugelb. Wird es braun, so enthält es Manganoxyd. Man löst es dann in Salpetersäure auf, verdampft die Auflösung zur Trockne, und erhitzt das Salz auf einer Sandkapelle ungefähr bis zum Schmelzpunkt des Zinnes, wodurch das Mangansalz, zufolge der Oxydation des Oxyduls auf Kosten der Salpetersäure, zersetzt wird. Man löst dann das Salz in einer sehr geringen Menge Wasser auf, und filtrirt die fast syrupdicke, ungefärbte Auflösung durch Papier, worauf sie verdünnt und mit kaustischem Kali gefällt wird, wodurch man ein fast völlig manganfreies Hydrat erhält. Will man die Erde nicht als Hydrat haben, so wird sie mit Ammoniak ausgefällt und die zurückbleibende Salpetersäure durch Glühen ausgetrieben. — Die braune manganhaltige Masse, welche unaufgelöst bleibt, giebt eine braune Flüssigkeit, wenn man sie auszuwaschen versucht. Diese Flüssigkeit wird abgedampft und, zur Abscheidung des Manganoxyds, wieder auf die angeführte Art behandelt.

Schwefelyttrium. Das Yttrium entzündet sich im gasförmigen Schwefel. Die entstehende Verbindung ist grau, pulverförmig, und wird weder von Wasser aufgelöst, noch davon zersetzt. Bei Zusatz einer Säure löst es sich, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, leicht auf. Es ist eine ziemlich starke Schwefelbase.

Phosphoryttrium. Es entsteht, unter Feuer-Erscheinung, beim Erhitzen des Metalls in gasförmigem Phosphor. Es ist schwarzgrau, pulverförmig, und entwickelt mit reinem Wasser sehr leicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

12. Zirconium.

Dieser brennbare Körper, welcher in dem Zustande, worin wir ihn kennen, hinsichtlich seiner äusseren Verhältnisse, sehr von den eigentlichen Metallen abweicht*), wird auf folgende Art erhalten: Fluorzirconkalium (flusssaures Zirconerde-Kali)

*) Wenn man nur die äusseren Charaktere des Zirconiums in Betracht zieht, so scheint es unter den Metalloiden, bei Bor und Kiesel, aufgestellt werden zu müssen. Da aber die Eigenschaften des Oxyds mit in Anschlag gebracht werden, und sich unter den Oxyden der Metalloide keines findet, welches Salzbasis ist, so habe ich es vorgezogen, das Zirconium hierher zu stellen.

wird gepulvert und zur Verjagung aller Feuchtigkeit erhitzt, hierauf in einer Röhre von Eisen oder Glas mit geschmolzenem Kalium auf die Weise innig vermengt, dass man Kalium und Salz schichtweise in die Röhre bringt, das Gemenge dann zum Schmelzen des Kaliums erwärmt und mit einem Stahldrathe mengt. Hierauf wird die Röhre über einer Spirituslampe oder zwischen Kohlen zum anfangenden Glühen erhitzt. Das Kalium nimmt dabei die Stelle vom Zirconium ein, und die Masse besteht daher alsdann aus Fluorkalium, gemengt mit Zirconium. Nach dem Erkalten wird sie in Wasser geworfen, wobei eine geringe Gasentwickelung entsteht und sich ein schwarzes Pulver abscheidet, welches Zirconium ist und wohl ausgewaschen wird. Es gleicht in diesem Zustande vollkommen Kohlenpulver. Nach dem Trocknen erscheint es erdig, und nimmt durch Reiben mit einem harten Körper nicht den mindesten Glanz an. Es ist dagegen sehr entzündlich, verbrennt mit Lebhaftigkeit, fast mit Explosion, und zeigt dabei die paradoxe Eigenschaft, sowohl in Wasserstoffgas, als im luftleeren Raume, bei sehr gelinder Erwärmung theilweise zu Zirconerde zu verbrennen. Die Ursache hiervon ist, dass dieses Zirconium innig mit Zirconerdehydrat gemengt ist, durch dessen Wasser es verbrennt, während die plötzliche Entwickelung des Wasserstoffgases dabei eine Art schwacher Explosion bewirkt. Dieses Hydrat entsteht aber dadurch, dass ein Theil des angewandten Salzes nicht durch Kalium zersetzt wurde, und dass das, bei Behandlung der Masse mit Wasser unter Wasserstoffgas-Entwickelung entstehende Kali daraus dann Zirconerdehydrat fällte. Um dieses Hydrat wegzuschaffen, thut man am besten, zum Auswaschen kein kochendes Wasser anzuwenden und das Zirconium, ohne vorhergegangene Trocknung, in concentrirte, mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu legen, womit es 6 — 8 Stunden lang bei + 40° digerirt wird. Die Säure löst allmählig das Hydrat auf und greift nur unbedeutend aus Zirconium an, wiewohl sie immer eine geringe Wasserstoffgas-Entwickelung verursacht. Nachdem das Zirconerdesalz abfiltrirt ist, wird das Zirconium zuerst mit einer Auflösung von Salmiak, und, wenn dieser alles Chlorzirconium weggenommen hat, mit Weingeist ausgewaschen. Wäscht man es mit Wasser aus, so fängt das Durchgehende an, erst bräunlich und dann schwarz undurchsichtig zu

werden, und es bleibt endlich nur noch so viel Zirconium auf dem Papiere zurück, dass es davon gefärbt ist. Das Zirconium wird dabei nicht vom Wasser aufgelöst, sondern vertheilt sich nur darin, so dass es mit durch das Papier geht. Es fällt dann nach und nach von selbst aus, wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen lässt, zumal wenn man sie erwärmt; es geht aber eben so gut durch das Papier, wenn es mit kochendem Wasser gewaschen wird. Setzt man zu der durchgelaufenen schwarzen Flüssigkeit Salmiak, so scheidet sich das Zirconium sogleich aus.

Das mit Weingeist vom Salmiak befreite Zirconium stellt nach dem Trocknen ein schwarzes Pulver dar, welches unter dem Polirstahle einen dunkel eisengrauen Glanz annimmt, und sich durch starkes Aufdrücken zu glänzenden, graphitähnlichen Schuppen zusammendrücken lässt. Es besitzt in diesem Zustande nicht die Eigenschaft, die Elektricität zu leiten, wenigstens keine Elektricität von geringer Intensität, wie die Contacts-Elektricität. In Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume geglüht, verändert es sich nicht und schmilzt nicht bei der Temperatur, wobei Glas schmilzt. Wird Zirconium im luftleeren Raume geglüht und die Luft dann, nach der Abkühlung des Gefässes, wieder hineingelassen, so erhitzt sich das Zirconium, und ist das Gefäss weit, oder wird das Zirconium ausgeschüttet, so entzündet es sich und brennt. Ist dagegen das Gefäss bloss eine Röhre, und lässt man das Zirconium nach dem Einströmen der Luft erkalten, ehe man es herausnimmt, so entzündet es sich nicht beim Ausschütten. Dieses Phänomen scheint daher von derselben Art zu sein, als wenn Luft mit Kohle in Berührung gebracht wird, welche im luftleeren Raume geglüht worden ist, das heisst, es scheint auf der Condensirung der Luft in dem porösen Körper zu beruhen.

In offener Luft entzündet sich das Zirconium noch weit unter der Glühhitze, und verbrennt ruhig und mit starker Lichtentwickelung zu schneeweisser Zirconerde. Das hydrathaltige Zirconium brennt in einem Augenblick ab und wird umhergeworfen. Mit chlorsaurem Kali gemengt, entzündet es sich durch einen starken Schlag, verbrennt aber ohne Knall. In geschmolzenem Salpeter und in geschmolzenem chlorsauren Kali verbrennt es nicht unter anfangender Glühhitze. Mit kohlensaurem Kali gemengt und erhitzt, verbrennt das Zirconium

auf Kosten der Kohlensäure mit schwacher Feuer-Erscheinung. Auch mit schmelzendem Borax verbrennt es, aber nur auf Kosten seines Wassers. Dasselbe geschieht, wenn es mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen wird.

Von concentrirter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird das Zirconium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, und bei fortgesetztem Kochen nur höchst unbedeutend, unter Entwickelung einer geringen Menge Wasserstoffgas. Salpetersäure und Königswasser zeigen kein grösseres Auflösungs-Vermögen als jene. Fluorwasserstoffsäure dagegen löst das Zirconium ohne Hülfe von Wärme unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst es mit besonders grosser Heftigkeit auf. Es wird nicht von den kaustischen Alkalien aufgelöst, wenn es mit ihrer Auflösung in Wasser digerirt oder gekocht wird.

Wir nehmen an, dass das Zirconium, gleich dem Aluminium, Beryllium u. a., nur zu Doppelatomen Verbindungen eingehe; sein Doppelatom wiegt 840,401 und wird mit Zr bezeichnet. Bis jetzt kennen wir nur ein einziges Oxyd vom Zirconium, nämlich:

Die Zirconerde. Diese Erde wurde 1789 von Klaproth entdeckt. Sie kommt in der Natur sehr sparsam und nur in sehr wenigen Verbindungen vor. Sie hat ihren Namen vom Minerale Zircon, welcher kieselsaure Zirconerde ist, und welcher, wenn er durchsichtig ist, zu den Edelsteinen gerechnet wird; ist er dunkelroth gefärbt, so wird er Hyacinth genannt, wesshalb auch die Erde Hyacintherde genannt worden ist. Die Zircone finden sich ziemlich häufig in den Syenit-Gebirgen auf der südöstlichen Küste von Norwegen, und in den grössten Krystallen bei Miask in der Gegend des Ilmensee's im Ural; Hyacinthe kommen in vulcanischem Sand in der Auvergne in Frankreich, auf Ceylon und an einigen anderen Stellen vor.

Die Zersetzung dieses Minerals ist schwieriger als die der meisten anderen; sie geschieht durch Schmelzen mit Alkali. Um sie bei nur mässiger Glühhitze zu bewirken, ist es unumgänglich erforderlich, den Zircon mit Hydrat von Kali oder Natron zu schmelzen; diese aber greifen den Tiegel an, worin die Schmelzung geschieht. Man verfährt folgendermaassen: Man reibt den Zircon oder Hyacinth zu feinem Pulver und

schlämmt dasselbe äusserst fein. Hierauf vermischt man das geschlämmte Pulver sehr genau mit 3mal so viel kohlensaurem Kali, und erhitzt es in einem Platintiegel zum gelinden Glühen; dann legt man mitten in die Masse nach einander, und so, dass es nicht unmittelbar den Tiegel berührt, kleine Portionen von Natronhydrat, welches, wenn es schmilzt, von dem porösen Salze eingesogen wird, wodurch man das Spritzen vermeidet, welches sonst das Entweichen des Wassers aus dem schmelzenden Hydrate verursacht. Man bedeckt dann den Tiegel mit dem Deckel und hält ihn $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Weissglühen. Die geschmolzene Masse wird hierauf in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, filtrirt, fast zur Trockne, aber nicht völlig trocken, abgedampft, hierauf mit mehr Wasser verdünnt, von der nun unauflöslich gewordenen Kieselsäure abfiltrirt und mit kaustischem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher Zirconerdehydrat ist, wird wohl ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Bei stärkerer Hitze lässt sich der geschlämmte Zircon, nach Wöhler, durch blosses kohlensaures Natron vollständig zersetzen. Auf 1 Th. Zirconpulver nimmt man 4 Th. wasserfreies kohlensaures Natron. Das innige Gemenge füllt man in einen Platintiegel, den man in einen runden Thontiegel stellt, auf dessen Boden man, zur Vermeidung der für den Platintiegel nachtheiligen, unmittelbaren Berührung mit dem Thontiegel, etwas Talkerde gelegt hat. Die so in einander gestellten, bedeckten Tiegel setzt man einer etwa $\frac{1}{2}$stündigen Hitze eines gewöhnlichen Windofens aus. Nach dem Erkalten findet man das Gemenge im Platintiegel geschmolzen. Man behandelt es nun wie oben.

Hat man sich zur Bereitung der Zirconerde der Hyacinthe von Ceylon oder von Expailly in Frankreich, welche man oft wohlfeil erhalten kann, bedient, und hat man vor dem Pulvern die Krystalle geglüht und nur diejenigen ausgewählt, welche ihre Farbe verloren haben, und klar, farblos und ohne Flecken geworden sind, so ist die daraus bereitete Zirconerde rein und frei von Eisenoxyd. Wendet man aber Zircone oder nicht ausgesuchte Hyacinthe an, so enthält sie viel Eisenoxyd, wovon sie befreit werden muss. Diess kann auf mehrfache Weise geschehen: 1) das Hydrat der Erde wird in Weinsäure aufgelöst und die Auflösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, wodurch

nichts gefällt wird. Hierauf setzt man Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium zu, welches das Eisenoxyd als Schwefeleisen ausfällt, das man in einer verkorkten Flasche und an einer warmen Stelle sich absetzen lässt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird vom Niederschlage abfiltrirt, zur Trockne abgedampft, und die trockne Masse in einem offenen Tiegel so lange geglüht, bis sie weiss geworden ist. Sie ist nun eisenfreie Zirconerde. Es ist zu bemerken, dass das Schwefeleisen nicht ausgewaschen werden darf, weil das Waschwasser davon leicht etwas aufnimmt.

2) Eine neutrale Auflösung von Zirconerde wird mit einer kochendheiss gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser vermischt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Das Kalisalz entzieht dem Zirconerdesalz einen Theil seiner Säure, wird saures schwefelsaures Kali, und es wird ein eisenfreies basisches Zirconerdesalz niedergeschlagen, welches mit Wasser wohl ausgewaschen und hierauf mit einer Auflösung von Kali- oder Natronhydrat, zur Abscheidung aller Schwefelsäure, digerirt, dann wohl ausgewaschen und getrocknet wird. Die mit schwefelsaurem Kali gefällte Auflösung enthält noch etwas Zirconerde, welche mit Alkali ausgefällt und derselben Operation unterworfen werden kann.

3) Zirconerdehydrat wird noch feucht mit einer Auflösung von Oxalsäure gekocht, welche das Eisenoxyd auflöst und die Zirconerde als oxalsaure unaufgelöst lässt. Sie kann ausgewaschen und geglüht oder mit kaustischem Alkali, zur Ausziehung der Oxalsäure, behandelt werden.

4) Chlorzirconium mit Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure wird zur Krystallisation abgedampft. Die Krystalle werden sorgfältig mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, welche das Eisen auszieht, aber nur unbedeutend vom Chlorzirconium auflöst, welches dann in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

5) Endlich giebt Berthier folgende Methode als sicher und leicht an: Man fällt entweder eine eisenhaltige Auflösung von Zirconerde mit einem Gemenge von Ammoniak und etwas Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium, oder man leitet zuerst bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, und fällt dann mit Ammoniak, wobei sie in einer verschliessbaren Flasche enthalten sein muss, in welcher man sie nachher sich

klären lässt. Nachdem sie sich geklärt hat, wird sie abgegossen oder mit einem Heber abgezogen. Sie muss nothwendig Schwefelammonium im Ueberschuss enthalten, weil man sonst nicht sicher sein kann, dass sich alles Eisen in Schwefeleisen verwandelt hat. Der in der Flasche zurückbleibende schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Schwefeleisen und Zirconerde. Zur Trennung beider giesst man in die Flasche eine Lösung von Schwefligsäuregas in Wasser, welche das Schwefeleisen augenblicklich auflöst und die Zirconerde schneeweiss zurücklässt. Sie wird auf ein Filtrum genommen und ausgewaschen. Verliert die zugegossene Flüssigkeit allen Geruch, so muss mehr hinzugegossen werden; denn dieses ist alsdann ein Beweis, dass die Säure mit Eisenoxydul gesättigt worden ist, und es kann dann Schwefeleisen in der Zirconerde zurückbleiben. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält schwefligsaures Eisenoxydul und etwas schwefligsaure Zirconerde aufgelöst. Wird sie gekocht, so fällt die Zirconerde vollständig heraus, und auch diese ist eisenfrei. — Eine eisenfreie Zirconerde darf nicht von Schwefelkalium oder Schwefelammonium geschwärzt werden.

Die reine geglühte Zirconerde stellt ein weisses Pulver dar, welches unschmelzbar ist, und in der Löthrohr-Flamme mit einem blendenden Glanze leuchtet. Sie ist so hart, dass sie Glas ritzt. Ihr spec. Gewicht ist 4,3. Klaproth giebt an, dass die Zirconerde in starker Hitze zusammensintere; ich habe diess nicht so gefunden, und es kann diess nur bei Gegenwart von fremden Einmengungen stattfinden. Geglühte Zirconerde ist in Säuren unauflöslich, die concentrirte Schwefelsäure ausgenommen. Die beste Art, der geglühten Zirconerde ihre Auflöslichkeit wieder zu geben, ist, dass man sie zu feinem Pulver reibt, hierauf mit Schwefelsäure übergiesst, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, und sie dann so lange in einem Platintiegel digerirt, bis das Wasser verdampft ist, worauf der Ueberschuss von Säure bei einer nicht zum Glühen reichenden Temperatur abgeraucht wird. Es bleibt schwefelsaure Zirconerde zurück, welche in kaltem Wasser schwierig, in kochendem aber leicht auflöslich ist.

Die Zirconerde besteht aus 1 Doppelatom Zirconium und 3 Atomen Sauerstoff, $\ddot{Z}r$, ihr Atom wiegt 1140,401, und sie enthält in 100 Theilen 73,69 Th. Zirconium und 26,31 Th. Sauerstoff.

Das

Das Hydrat der Zirconerde, welches aus den Auflösungen der Erde durch kaustisches Ammoniak gefällt wird, ist eine voluminöse, weisse, halb gelatinöse Materie, welche sich im feuchten Zustande sogleich in Säuren auflöst, welche aber, mit kochendem Wasser gewaschen oder getrocknet, nur sehr langsam, selbst von concentrirten Säuren, aufgelöst wird. Es schrumpft während des Trocknens sehr stark ein und wird durchscheinend, wenn es trocken wird. Wird es zum Glühen erhitzt, so entsteht eben beim anfangenden Rothglühen eine Feuer-Erscheinung, gerade so, als wenn die Erde für einen Augenblick Feuer gefangen hätte und brenne. Man glaubte eine Zeit lang, dass diese Erscheinung mit dem Entweichen des Wassers gleichzeitig sei, aber dieses geschieht zuerst, und dann tritt erst die Feuer-Erscheinung ein. Sie scheint den Uebergang zu einer anderen isomerischen Modification zu bezeichnen; ich werde später Gelegenheit haben, dasselbe Phänomen bei dem Chromoxyd, Eisenoxyd, den antimonsauren Metallsalzen, der kieselsauren Yttererde, der Titansäure und Tantalsäure zu erwähnen, welche sich alle dadurch auszeichnen, dass sie nachher mehr oder weniger vollkommen der Einwirkung der auf nassem Wege oder in aufgelöster Form angewandten Reagentien widerstehen. Auch die Zirconerde ist nach dieser Feuer-Erscheinung in Säuren unauflöslich. Die nach dem Glühen des Hydrats zurückbleibende Erde bildet Stücke, welche nicht vollkommen weiss sind, und den Glanz und die Farbe von echten Perlen haben.

Das Hydrat der Zirconerde ist in geringer Menge in kohlensaurem Ammoniak auflöslich. Die Auflösung geht schwierig und langsam vor sich. Die fixen kohlensauren Alkalien lösen das Hydrat nicht auf; fällt man aber ein Zirconerdesalz mit kohlensaurem Alkali, und setzt letzteres im Ueberschuss zu, so wird die Zirconerde aufgelöst. Diess geschieht am besten so, dass die Zirconerde-Auflösung in die Auflösung des kohlensauren Alkali's unter beständigem Umrühren eingetropft wird. Setzt man vom Zirconerdesalz mehr zu, als sich sogleich auflösen kann, so dass sich ein Theil des Niederschlages sammeln kann, so wird dieser dann nur äusserst langsam aufgelöst. Das zweifach kohlensaure Alkali löst viel mehr Zirconerde auf, als das gewöhnliche neutrale kohlensaure Alkali. Wenn diese Auflösung gesättigt ist, so trübt sie sich beim Kochen und die

Zirconerde fällt in dem Grade nieder, als die Kohlensäure entweicht. Die in der Auflösung zurückbleibende Erde wird nicht mehr durch Kochen gefällt; sie kann aber durch Beimengung von Salmiak und nachheriges Kochen erhalten werden, weil das kohlensaure Ammoniak, welches dann das Auflösungsmittel wurde, verfliegt und die Erde zurücklässt. Die durch Kochen ausgefällte Erde ist Hydrat und enthält keine Kohlensäure. Aus einer gesättigten Auflösung von kohlensaurer Zirconerde in kohlensaurem Ammoniak setzt sich die Erde beim Erhitzen in Form einer Gallerte ab, und wenn diese auch noch so lange mit einem Ammoniaksalz gekocht wird, so wird nichts davon aufgelöst, wie diess der Fall mit der Yttererde und Beryllerde ist, wenn sie auf gleiche Weise behandelt werden.

Das Zirconerdehydrat besteht aus 2 Atomen Zirconerde und 3 At. Wasser, $\ddot{Z}r^2\ddot{H}^3$, und enthält 87,11 Procent Zirconerde und 12,89 Procent Wasser, dessen Sauerstoff halb so viel wie der der Erde beträgt.

Die Zirconerde hat eine grosse Neigung, basische Salze zu geben, wovon mehrere in Wasser auflöslich sind. Ihre neutralen Salze schmecken rein zusammenziehend, ohne Einmengung von süss. Die Zirconerde unterscheidet sich von den übrigen eigentlichen Erden am leichtesten durch ihre Eigenschaft, aus einer neutralen Auflösung durch Zusatz von schwefelsaurem Kali gefällt zu werden.

Schwefelzirconium. Es wird erhalten, wenn Zirconium mit Schwefel in Wasserstoffgas oder im luftleeren Raum erhitzt wird. Die Verbindung geht mit schwacher Feuer-Erscheinung vor sich. Das Schwefelzirconium ist ein pulverförmiger Körper, von dunkel zimmtbrauner Farbe, welcher nicht die Elektricität leitet und unter dem Polirstahle weder Glanz noch Zusammenhang annimmt. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nicht aufgelöst, Königswasser greift es im Kochen langsam an, Fluorwasserstoffsäure löst es leicht mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf. Von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst, und wenn sie beide zusammengeschmolzen werden, erhält man Schwefelkalium und Zirconerde.

Kohlenstoffzirconium scheint zu entstehen, wenn man die Reduction des Zirconsalzes mit kohlehaltigem Kalium vor-

nimmt. In diesem Falle riecht das Zirconium, bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, wie Gusseisen, wenn es mit derselben Säure behandelt wird. Beim Glühen giebt es eine graue Zirconerde, welche unverbrannte Kohle so innig umschliesst, dass es schwer hält, die Erde weiss zu brennen.

13. Thorium.

Dieses Metall kommt im oxydirten Zustande namentlich mit Kieselsäure verbunden vor, und ist zuerst auf der Insel Lövön, in der Nähe von Brevig, einer kleinen Seestadt in Norwegen, gefunden worden. Es bildet in dieser Verbindung ein schwarzes, glänzendes, dem Obsidian ähnliches Mineral, den Thorit. Derselbe enthält davon 57 Proc. seines Gewichts, und, ausser Kieselsäure, Kalkerde, Talkerde, die Oxyde von Eisen, Mangan, Uran, Zinn und Blei, etwas Alkali und Wasser. Das Mineral wurde im Herbst 1828 vom Pfarrer Esmark entdeckt. Bei der Analyse fand ich darin das neue Metall, dessen Name von dem alten scandinavischen Gotte Thor abgeleitet ist. Wöhler hat es nachher noch in einem zweiten Minerale gefunden, welches er Pyrochlor genannt hat, und welches sowohl in Norwegen mit dem Thorit zusammen, als auch bei Miask im Ural vorkommt.

Das Thorium wird aus dem wasserfreien Chlorthorium vermittelst Kalium reducirt, ganz so wie bei der Reduction des Aluminiums angegeben ist. Auch kann es aus dem Doppelsalze aus Fluorthorium und Fluorkalium vermittelst Kalium reducirt werden, wiewohl weniger vollständig. Die Reduction lässt sich, weil die dabei entstehende Hitze nicht sehr heftig ist, in gläsernen Gefässen vornehmen. Die erkaltete Masse wird in Wasser geworfen, welches das Kaliumsalz auflöst, das überschüssige Kalium oxydirt und das Thorium zurücklässt, welches gut ausgewaschen und getrocknet wird. Es bildet in diesem Zustande ein schweres, dunkel bleigraues Pulver, welches beim Reiben metallischen Strich giebt, und überhaupt dem Aluminium sehr ähnlich ist. Weder von kaltem noch von warmen Wasser wird es oxydirt. An der Luft gelinde erhitzt, entzündet es sich noch lange unter der Glühhitze, und verbrennt mit einer ungewöhnlich leuchtenden Feuer-Erscheinung, wobei es als eine zusammenhängende, am Volumen sehr vergrösserte Feuermasse erscheint. Es verwandelt

sich dabei in ein weisses Oxyd, die Thorerde, an der man keine Spur von Schmelzung bemerkt. Die glänzende Verbrennung, die von dem vertheilten Zustande des Metalles abhängt, scheint anzudeuten, dass bei dieser anscheinend grossen Hitze kein Theil des Metalles vor dem Verbrennen zum Schmelzen gelangt.

Mit Säuren übergossen, löst sich das pulverförmige Thorium unter Wasserstoff-Entwickelung anfangs zwar etwas auf; diese Einwirkung ist jedoch bald wieder beendigt, und es widersteht nachher ziemlich gut der auflösenden Kraft der wässrigen Schwefelsäure und Salpetersäure, mit denen es sich alsdann digeriren lässt, ohne davon bedeutend aufgelöst zu werden; nach längerer Einwirkung geht indessen die Auflösung vollständig vor sich. Auf diese Weise kann man, wie bei dem Zirconium, durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure, eingemengtes Thorerdehydrat ausziehen. Salpetersäure wirkt, sonderbar genug, weniger darauf als Schwefelsäure; von Chlorwasserstoffsäure dagegen wird das Metall in der Kälte langsam, in der Wärme rasch und unter Wasserstoff-Entwickelung aufgelöst. Fluorwasserstoffsäure wirkt ungefähr wie Schwefelsäure. — Kaustische Alkalien sind auf nassem Wege ohne Wirkung darauf.

Das Atom des Thoriums wiegt 744,900 und wird mit Th bezeichnet. — Vom Thorium ist nur ein einziges Oxyd bekannt, nämlich:

Die Thorerde. Aus dem Thorit wird sie folgendermaassen abgeschieden: Man digerirt das gepulverte Mineral mit Chlorwasserstoffsäure. Unter Entwickelung von Chlor verwandelt sich die ganze Masse in eine gelbe Gallerte, welche man im Wasserbade eintrocknet. Die Salzmasse zieht man mit Wasser aus, und leitet durch die filtrirte Auflösung Schwefelwasserstoffgas, wodurch etwas Schwefelblei und Schwefelzinn gefällt wird. Nach abermaligem Filtriren wird aus der Flüssigkeit die Thorerde durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, abfiltrirt und gewaschen. Sie ist nun noch durch die Oxyde von Eisen, Mangan und Uran verunreinigt. Noch feucht löst man daher den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf, und verdampft die Auflösung in der Wärme, bis nur noch wenig Flüssigkeit übrig ist. Während des Abdampfens setzt sich eine weisse, lockere, weiche Masse in Menge ab; sie ist neutrale schwefelsaure Thorerde. Diese hat nämlich

die sonderbare Eigenschaft, in heissem, besonders kochendem Wasser sehr unbedeutend löslich zu sein. Man giesst davon die saure Flüssigkeit ab, und wäscht von dem auf ein Filtrum gebrachten weissen Salze die noch anhängende Mutterlauge aus, trocknet es, und setzt es einer strengen Glühhitze aus. Die Erde bleibt hierauf rein und weiss zurück. — Die abgegossene saure Flüssigkeit und das Waschwasser werden, da sie noch Thorerde enthalten, bis zu einem kleineren Volumen eingedampft, mit kohlensaurem Kali gesättigt und alsdann mit einer kochendheiss gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt. Nach dem Erkalten ist mit dem überschüssig zugesetzten schwefelsauren Kali ein Doppelsalz von schwefelsaurem Thorerde-Kali herauskrystallisirt, welches in einer gesättigten Auflösung des ersteren Salzes durchaus unlöslich ist. Nachdem es mit einer solchen Auflösung abgewaschen ist, wird es in warmen Wasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Nach dem Glühen liefert der Niederschlag eine, durch eine Spur von Manganoxyd gelblich gefärbte Erde, die übrigens nach der ersteren Methode zu reinigen ist. — Nur durch Glühen lässt sie sich vollkommen isolirt erhalten.

Die Thorerde ist weiss; eine höchst unbedeutende Spur von Manganoxyd ertheilt ihr einen Stich in's Gelbliche. Unter den Erden ist sie die schwerste; ihr specifisches Gewicht ist 9,402. Weder für sich allein, noch mit Säuren verbunden, ist sie durch Kalium zersetzbar.

Mit Wasser verbindet sich die Thorerde zu einem Hydrat, welches man durch Fällung eines aufgelösten Thorerdesalzes mit überschüssigem kaustischen Ammoniak erhält. Es ist, gleich dem Thonerdehydrat, gallertartig, und schrumpft beim Trocknen sehr stark ein. Wird es in der Luft getrocknet, so zieht es Kohlensäure an; um es rein zu behalten, muss es daher im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Noch feucht, ist das Hydrat in Säuren sehr leicht löslich; weit schwieriger im getrockneten Zustande. Die gesättigten Auflösungen haben einen rein zusammenziehenden Geschmack, ohne sauren, salzigen oder bitteren Beigeschmack. Von kaustischen Alkalien wird das Thorerdehydrat nicht aufgelöst, ziemlich leicht dagegen von kohlensauren. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist es in grösserer Menge löslich, als in der Wärme.

Wird eine gesättigte Lösung von Thorerdehydrat in kohlensaurem Ammoniak in einer gut verschlossenen Flasche bis zu + 60° erhitzt, so trübt sich die Flüssigkeit, indem sich ein grosser Theil des Hydrats ausscheidet; beim Erkalten löst es sich aber nach einigen Stunden wieder auf. Eine solche Auflösung wird nicht von kaustischem Ammoniak gefällt (wie es bei der Zirconerde der Fall ist); im Gegentheil ihr Auflösungs-Vermögen wird dadurch erhöht. — Die durch Glühen des Hydrats dargestellte Thorerde ist sehr hart und nur schwierig fein zu pulvern.

Die geglühte Erde ist in Säuren unlöslich, die Schwefelsäure ausgenommen; mit der verdünnten Säure übergossen und bei einer Temperatur damit digerirt, bei welcher die überschüssige Säure verdunstet, erhält man eine in Wasser lösliche Salzmasse. — Von kaustischen oder kohlensauren Alkalien wird die Erde weder auf dem nassen, noch dem trocknen Wege aufgelöst; und damit geglüht, wird sie in Säuren nicht löslicher; Wasser zieht das Alkali aus, und versucht man nun, die Erde auszuwaschen, so geht sie als eine Milch durch das Filtrum. Durch Zusatz von Salmiak oder Säure scheidet sie sich wieder aus der Flüssigkeit ab.

Vor'm Luftrohr erhitzt, erleidet die Thorerde keine Veränderung. Von Borax und Phosphorsalz wird sie in geringer Menge aufgelöst; ist die geschmolzene klare Kugel damit gesättigt, so wird sie beim Erkalten milchweiss. Eine erkaltete, klar gebliebene Kugel wird aber nicht milchig durch Flattern, wie es mit Beryllerde, Yttererde und Zirconerde der Fall ist.

Die Thorerde unterscheidet sich von den übrigen Erden durch folgende Merkmale: *a*) durch die ganz charakteristische Eigenschaft ihres schwefelsauren Salzes, im Kochen gefällt zu werden, und sich nachher in kaltem Wasser langsam, aber vollkommen wieder aufzulösen. *b*) Von Thonerde und Beryllerde unterscheidet sie sich durch ihre Unlöslichkeit in kaustischem Kali; *c*) von der Yttererde durch ihre Eigenschaft, mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz zu geben, welches in einer gesättigten Lösung des letzteren Salzes unlöslich ist. Das Yttererdesalz bleibt dabei aufgelöst. *d*) Von der Zirconerde dadurch, dass die Auflösungen dieser letzteren nicht durch Cyaneisenkalium gefällt werden, die neutralen Thorerdesalze aber einen starken weissen Nieder-

schlag damit geben. Das schwefelsaure Zirconerde-Kali, einmal niedergeschlagen, ist in reinem Wasser grösstentheils unauflöslich, während dagegen das Thorerde-Doppelsalz in reinem Wasser vollkommen löslich ist.

Die Thorerde steht in ihren Verwandtschaften den meisten Erden nach. Auf nassem Wege wetteifert sie mit der Zirconerde; auf trocknem Wege aber sind ihre Verbindungen viel leichter zersetzbar, als die der Zirconerde, was von der besonderen Wirkung, welche die Wärme auf die Thorerde ausübt, abzuhängen scheint, zufolge deren ihre Verwandtschaft zu anderen Körpern aufgehoben wird. Wahrscheinlich beruht diess auf einem Uebergang zu einer anderen isomerischen Modification.

Wir nehmen in der Thorerde 1 Atom von jedem Element an, Th, ihr Atom wiegt 844,900, und sie enthält 88,165 Procent Thorium und 11,835 Procent Sauerstoff. Das Hydrat besteht aus 1 Atom Thorerde und 1 Atom Wasser, $\dot{Th}\dot{H}$, und enthält 11,75 Procent Wasser.

Schwefelthorium entsteht, wenn Thorium mit Schwefel erhitzt wird. Sobald der Schwefel abdestillirt ist, entzündet sich das Metall im Schwefelgase und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Schwefelthorium. Es ist ein dunkelgelbes Pulver, welches beim Reiben zwar glänzend, aber nicht metallglänzend wird. In einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, erleidet es keine Veränderung; in einer an beiden Enden offenen Röhre erhitzt, giebt es Schwefel und verbrennt ohne besondere Heftigkeit zu Thorerde. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es selbst in der Wärme wenig angegriffen. Bei der ersten Berührung giebt es eine Spur von Schwefelwasserstoffgas, bleibt aber nachher unverändert. Von Königswasser wird es mit Hülfe der Wärme vollkommen aufgelöst. Die Auflösung enthält schwefelsaure Thorerde.

Phosphorthorium entsteht beim Erhitzen von Thorium in gasförmigem Phosphor. Die Vereinigung geht mit Feuer vor sich. Es ist dunkelgrau, metallglänzend, wie Graphit, wird vom Wasser nicht verändert, und verbrennt beim Erhitzen in offner Luft unter Zurücklassung eines phosphorsauren Salzes.

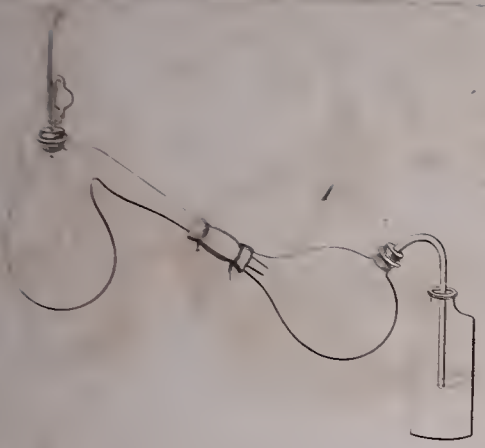
Nachträge.

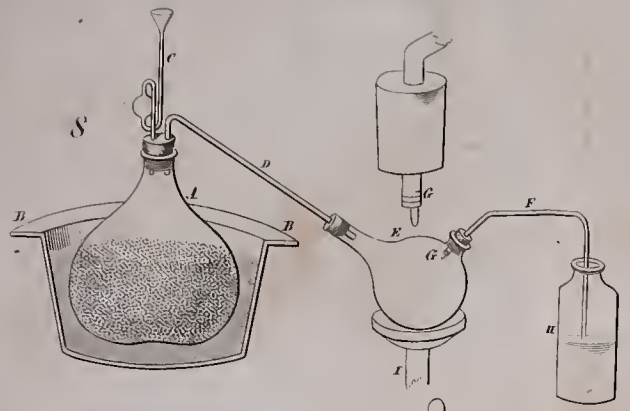
Seite 92. — *Ueberjodsäure.* Magnus und Ammermüller haben beim Jod noch eine höhere Oxydationsstufe, als die Jodsäure ist, entdeckt, welche in ihrer Zusammensetzung mit der Ueberchlorsäure proportional ist, und der also der Name Ueberjodsäure zukommt.

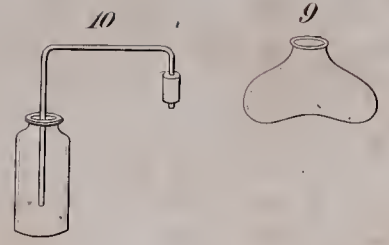
Diese Säure wird auf folgende Art dargestellt: Man löst jodsaures Natron und wenigstens 3mal so viel kaustisches Natron, als das Salz bereits enthält, in Wasser auf und leitet in diese Auflösung Chlorgas; es bildet sich hierbei Chlornatrium und überjodsaures Natron, welches sich mit Natron zu einem basischen Salz verbindet, das im Wasser so schwerlöslich ist, dass es sich abscheidet. Dieses Salz wird in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, wieder in Salpetersäure gelöst, und diese Lösung in der Wärme verdunstet, wobei neutrales überjodsaures Silberoxyd in pomeranzengelben Krystallen anschiesst. Dieses Salz hat die Eigenschaft, von Wasser in der Art zerlegt zu werden, dass dieses die Hälfte der Säure auszieht, und das Silberoxyd mit der andern Hälfte verbunden zurücklässt. Aus der gebildeten Auflösung wird die Jodsäure durch Verdunsten krystallisirt erhalten. Die Krystalle sind in der Luft unveränderlich; ihre Auflösung in Wasser wird durch Kochen nicht zersetzt. Von Chlorwasserstoffsäure wird die Säure zersetzt, unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Jodsäure. Durch höhere Temperatur wird sie in Jod und Sauerstoffgas zersetzt. Sie besteht aus 69,292 Procent Jod und 30,708 Procent Sauerstoff, oder aus 2 At. Jod und 7 At. Sauerstoff, $= \dot{\ddot{I}}$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{7}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 4,387.

Seite 148. — *Brenzcitronensäure.* Sie ist von Dumas analysirt worden: Nach ihm besteht sie aus 54,07 Kohlenstoff, 3,53 Wasserstoff und 42,40 Sauerstoff, $= C^5H^4O^3$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 14,13. Die wasserhaltige Säure enthält 1 Atom Wasser.

Druck von B. G. Teubner in Dresden.

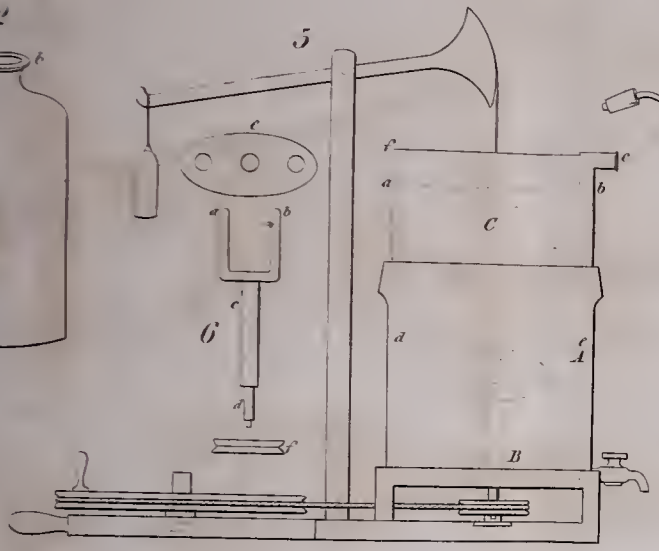

1

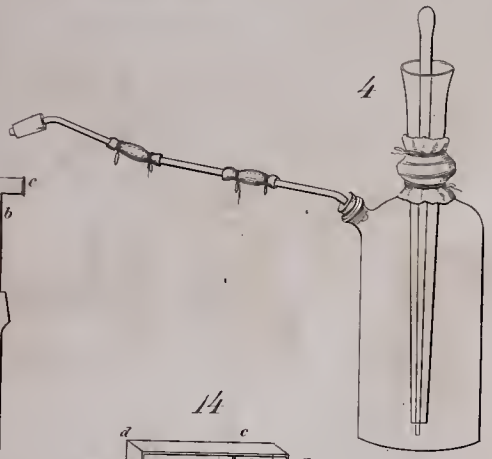

8

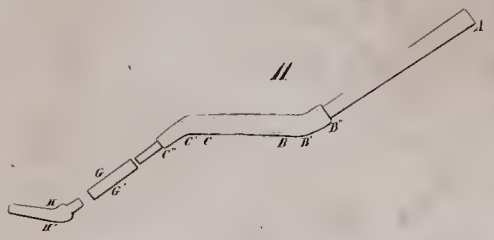

10

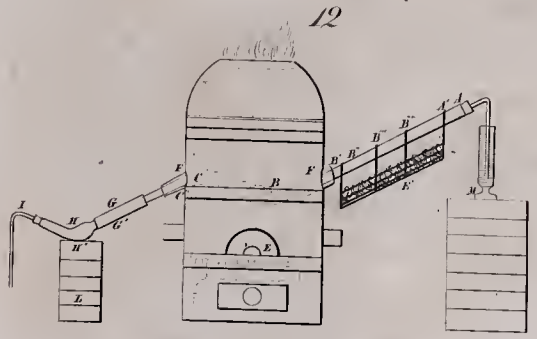
9

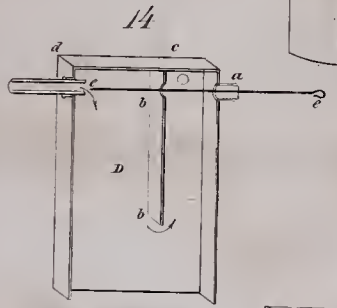
2


5

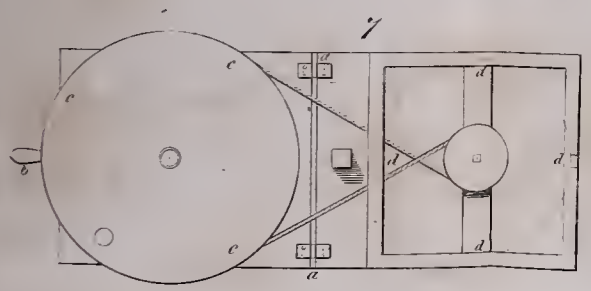

4

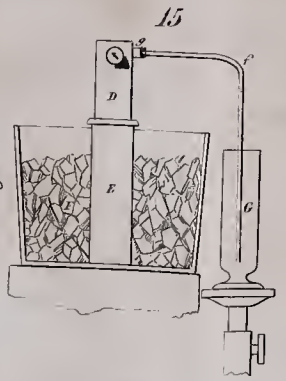

11

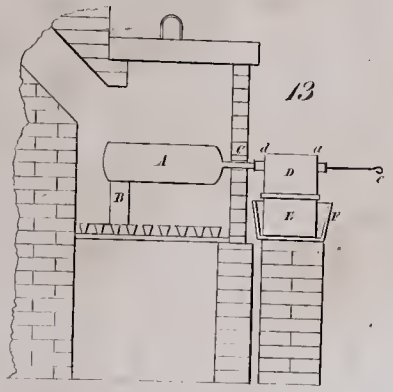

12


14

3


7


15


13

Berzelius Chemie 2r Band